

5)

Int. Cl. 5

C 08 J 9/28

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 37 745 A 1

Behörde-eigentum

11)

## Offenlegungsschrift 27 37 745

21)

Aktenzeichen: P 27 37 745.3

22)

Anmeldetag: 22. 8. 77

23)

Offenlegungstag: 9. 3. 78

30)

Unionspriorität:

30. 8. 76 V.St.v.Amerika 718549 11. 7. 77 V.St.v.Amerika 814351

54)

Bezeichnung: Mikroporöse Polymerstrukturen und Verfahren zu ihrer Herstellung

71)

Anmelder: Akzo GmbH, 5600 Wuppertal

72)

Erfinder: Castro, Anthony John, Oak Park, Ill. (V.St.A.)

DE 27 37 745 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, die besagten Poren und Zellen leer sind und das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist.
2. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein olefinisches Polymer ist.
3. Polymerstruktur nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des mittleren Zellendurchmessers zum mittleren Porendurchmesser etwa 5 : 1 bis etwa 40: 1 beträgt.
4. Polymerstruktur nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Zellendurchmesser etwa 1 bis etwa 20 Mikron und der mittlere Porendurchmesser etwa 0,05 bis etwa 10 Mikron beträgt.

2737745

5. Polymerstruktur nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Porengröße etwa 0,1 bis etwa 1,0 Mikron beträgt.
6. Polymerstruktur nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein nicht-acrylisches Polyolefin ist.
7. Polymerstruktur nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, der Polyäthylene einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly-(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrals, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
8. Polymerstruktur nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein acrylisches Polyolefin ist.
9. Polymerstruktur nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren und der Äthylen-Acrylsäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
10. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Oxydationspolymer ist.

808810/0720

11. Polymerstruktur nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des mittleren Zellendurchmessers zum mittleren Porendurchmesser etwa 5 : 1 bis etwa 40 : 1 beträgt.
12. Polymerstruktur nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Zellendurchmesser etwa 1 bis etwa 20 Mikron und der mittlere Porendurchmesser etwa 0,05 bis etwa 10 Mikron beträgt.
13. Polymerstruktur nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser etwa 0,1 bis etwa 1,0 Mikron beträgt.
14. Polymerstruktur nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.
15. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kondensationspolymer ist.
16. Polymerstruktur nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des mittleren Zellendurchmessers zum mittleren Porendurchmesser etwa 5 : 1 bis etwa 40 : 1 beträgt.
17. Polymerstruktur nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Zellendurchmesser etwa 1 bis etwa 20 Mikron und der mittlere Porendurchmesser etwa 0,05 bis etwa 10 Mikron beträgt.
18. Polymerstruktur nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser etwa 0,1 bis etwa 1,0 Mikron beträgt.

2737745

25. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterephthalats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Polysulfone ausgewählt wird.
26. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte Struktur die Form eines Blockes mit einer Dicke bis zu etwa 63,5 mm besitzt.
27. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte Struktur eine im wesentlichen nicht-zellförmige Haut besitzt.
28. Polymerstruktur nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte Haut relativ undurchdringlich gegenüber dem Durchgang einer Flüssigkeit ist.
29. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte Struktur die Form eines Films hat.
30. Eine mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, der Kondensationspolymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, gekennzeichnet durch ein C/P-Verhältnis von etwa 2 bis etwa 200, einen S-Wert von etwa 1 bis etwa 30 und eine mittlere Zellengröße von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron.

808810/0720

19. Polymerstruktur nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterephthalats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Polysulfone ausgewählt wird.
20. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein nicht-acrylisches Polyolefin ist.
21. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, der Polyäthylene einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyral, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
22. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein acrylisches Polyolefin ist.
23. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylates, des Polymethyl-acrylates, der Äthylen-Acrylicsäure-Copolymeren und Äthylen-Acrylicsäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
24. Polymerstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.

31. Polymerstruktur nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, der Polyäthylene einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrs, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
32. Polymerstruktur nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrysäure-Copolymeren und Äthylen-Acrysäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
33. Polymerstruktur nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.
34. Polymerstruktur nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterephthalats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Polysulfone ausgewählt wird.
35. Polymerstruktur nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das C/P-Verhältnis etwa 5 bis etwa 40, der S-Wert etwa 2 bis etwa 10 und die mittlere Zellengröße etwa 1 bis etwa 20 Mikron beträgt.

2737745

36. Eine mikroporöse zellförmige Struktur, bestehend aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, der Kondensationspolymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, gekennzeichnet durch einen log C/P-Wert von etwa 0,2 bis etwa 2,4 und einen log S/C-Wert von etwa 1,4 bis etwa 1,0.
37. Polymerstruktur nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly-(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrals, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
38. Polymerstruktur nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren und Äthylen-Acrysäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
39. Polymerstruktur nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.
40. Polymerstruktur nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterephthylats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Poly-sulfone ausgewählt wird.

41. Polymerstruktur nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß der log C/P-Wert etwa 0,6 bis etwa 2,2 und der log S/C-Wert etwa-0,6 bis etwa 0,4 beträgt.
42. Eine isotrope mikroporöse Polymerstruktur, bestehend aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, gekennzeichnet durch einen mittleren Porendurchmesser von etwa 0,1 bis etwa 5 Mikron und einen S-Wert von etwa 1 bis etwa 10.
43. Polymerstruktur nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, der Polyäthylene einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly-(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrals, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
44. Polymerstruktur nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrysäure-Copolymeren und der Äthylen-Acrysäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
45. Polymerstruktur nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.

46. Polymerstruktur nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser etwa 0,2 bis etwa 1 Mikron und der S-Wert etwa 5 bis etwa 10 beträgt.
47. Verfahren zur Herstellung einer relativ homogenen, isotropen, dreidimensionalen, mikroporösen Polymerstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, der Kondensationspolymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und einer verträlichen Flüssigkeit zur Bildung einer homogenen Lösung auf eine ausreichende Temperatur und eine genügende Zeit lang erhitzt, der besagten Lösung eine gewünschte Form anzunehmen gestattet, die besagte Lösung in der besagten gewünschten Form mit einer Geschwindigkeit auf eine ausreichende Temperatur so abkühlt, daß unter den thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen eine flüssig-flüssig Phasentrennung initiiert wird, das Kühlen darauf bis zur Bildung eines festen Körpers fortsetzt und daß man wenigstens einen wesentlichen Teil der Flüssigkeit aus dem resultierenden Feststoff zur Bildung der mikroporösen Polymerstruktur entfernt.
48. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen die gesamte Flüssigkeit entfernt.
49. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Gemisch, etwa 10 bis etwa 90 Gewichtsprozent Flüssigkeit enthält.

50. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Lösung während der Abkühlung zu einem Film gegossen wird.
51. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Lösung während der Abkühlung in Form eines Blockes gegossen wird.
52. Verfahren nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß der Block eine Dicke bis zu etwa 63,5 mm besitzt.
53. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Flüssigkeit während der Abkühlung auf ein Substrat gegossen wird, das eine im wesentlichen nicht-zellförmige Haut auf der Oberfläche des im Kontakt mit dem besagten Substrat befindlichen mikroporösen Polymeren bildet.
54. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildete Haut relativ undurchdringlich gegenüber Flüssigkeiten ist.
55. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein nicht-acrylisches Polyolefin ist.
56. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylene einer niederen Dichte, der Polyäthylene einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly-(4-methyl-penten-1), des Poly-

butylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrals, des chlorierten Polyäthylens, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.

57. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein acrylisches Polyolefin ist.
58. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren und Äthylen-Acrysäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.
59. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Oxydationspolymer ist.
60. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.
61. Verfahren nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterephthalats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Polysulfone ausgewählt wird.
62. Verfahren zur Herstellung einer relativ homogenen, isotropen, dreidimensionalen, mikroporösen Polymerstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem Polymeren, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, der Kondensationspolymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und einer

verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer homogenen Lösung auf eine ausreichende Temperatur und eine genügende Zeit lang erhitzt, im wesentlichen gleichzeitig eine Vielzahl von flüssigen Tröpfchen von im wesentlichen gleicher Größe in einer kontinuierlichen flüssigen Polymerphase durch Abkühlen der Lösung bildet, das besagte Kühlen bis zum Festwerden des Polymeren fortsetzt und wenigstens einen wesentlichen Teil der Flüssigkeit aus dem resultierenden Feststoff zur Bildung der zellförmigen Polymerstruktur entfernt.

63. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen die gesamte Flüssigkeit entfernt.
64. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das besagte Gemisch etwa 10 bis etwa 90 Gewichtsprozent Flüssigkeit enthält.
65. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Lösung während der Abkühlung zu einem Film gegossen wird.
66. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Lösung während der Abkühlung in Form eines Blockes gegossen wird.
67. Verfahren nach Anspruch 66, dadurch gekennzeichnet, daß der Block eine Dicke bis zu etwa 63,5 mm besitzt.

68. Verfahren nach Anspruch 66, dadurch gekennzeichnet, daß die homogene Flüssigkeit während der Abkühlung auf ein Substrat gegossen wird, das eine im wesentlichen nicht-zellförmige Haut auf der Oberfläche des im Kontakt mit dem besagten Substrat befindlichen mikroporösen Polymeren bildet.
69. Verfahren nach Anspruch 68, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildete Haut relativ undurchdringlich gegenüber Flüssigkeiten ist.
70. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein nicht-acrylisches Polyolefin ist.
71. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe der Polyäthylenen einer niederen Dichte, der Polyäthylenen einer hohen Dichte, des Polypropylens, Polystyrols, Polyvinylchlorids, der Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren, der Styrol-Acrylnitril-Copolymeren, der Styrol-Butadien-Copolymeren, des Poly-(4-methyl-penten-1), des Polybutylens, des Polyvinylidenchlorids, des Polyvinylbutyrals, des chlorierten Polyäthylen, der Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren, des Polyvinylacetats und Polyvinylalkohols ausgewählt wird.
72. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein acrylisches Polyolefin ist.
73. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polymethyl-methacrylats, des Polymethyl-acrylats, der Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren und Äthylen-Acrylsäure-Metallsalz-Copolymeren ausgewählt wird.

74. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Oxydationspolymer ist.
75. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyphenylenoxyd ist.
76. Verfahren nach Anspruch 62, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe des Polyäthylenterphthalats, des Polybutylenterephthalats, des Polykaprolactams, der Polyaminoundecansäure, der Polyaminotridecansäure, des Polyhexamethylenadipamids, der Polycarbonate und Polysulfone ausgewählt wird.
77. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Schmiermittel gefüllt sind.

78. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymere ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen oberflächenaktiven Stoff gefüllt sind.

79. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Gleitmittel gefüllt sind.

80. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Mottenbekämpfungsmittel gefüllt sind.

81. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Pestizid gefüllt sind.

82. Eine relativ homogene dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Weichmacher gefüllt sind.

83. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Arzneimittel gefüllt sind.

84. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Treibstoff-Zusatzmittel gefüllt sind.

85. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Poliermittel gefüllt sind.

86. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Insektenschutzmittel gefüllt sind.
  
87. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Tiervertreibungsmittel gefüllt sind.

88. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Duftmittel gefüllt sind.

89. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Flammenschutzmittel gefüllt sind.

90. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Oxydationsinhibitor gefüllt sind.

91. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Geruchsverbesserungsmittel gefüllt sind.

92. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Antibeschlagmittel gefüllt sind.

93. Eine relativ homogene, dreidimensionale, mikroporöse zellförmige Polymerstruktur, bestehend aus einer Vielzahl von im wesentlichen sphärischen Zellen eines mittleren Durchmessers von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, die im wesentlichen gleichmäßig in der ganzen Struktur verteilt sind, wobei die angrenzenden Zellen untereinander durch Poren verbunden sind, die einen kleineren Durchmesser aufweisen als die besagten Mikrozellen, das Verhältnis des durchschnittlichen Zellendurchmessers zum durchschnittlichen Porendurchmesser etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1 beträgt, das besagte Polymer ein synthetisches thermoplastisches Polymer darstellt, das aus der Gruppe der olefinischen Polymeren, Kondensationspolymeren, Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und die besagten Zellen und Poren wenigstens teilweise mit einem flüssigen Parfüm gefüllt sind.

94. Verfahren zur Herstellung einer relativ homogenen, isotropen, dreidimensionalen, mikroporösen Polymerstruktur, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem Polymeren, das aus der Gruppe der oleinschen Polymeren, der Kondensationspolymeren, der Oxydationspolymeren und Mischungen davon ausgewählt ist, und einer verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer homogenen Lösung auf eine ausreichende Temperatur und eine genügende Zeit lang erhitzt, im wesentlichen gleichzeitig eine Vielzahl von flüssigen Tröpfchen von im wesentlichen gleicher Größe in einer kontinuierlichen flüssigen Polymerphase durch Abkühlen der Lösung bildet, das besagte Kühlen bis zum Festwerden des Polymeren fortsetzt, wenigstens teilweise die verträgliche Flüssigkeit mit einem Körper, der aus der Gruppe einer Verdrängerzwischenflüssigkeit ausgewählt ist, oder einem flüssigen funktionellen Wirkstoff, der aus der Gruppe der Schmiermittel, oberflächenaktiven Stoffe, Gleitmittel, Mottenbekämpfungsmittel, Pestizide, Weichmacher, Arzneimittel, Treibstoffzusatzmittel, Poliermittel, Stabilisatoren, Insektenschutzmittel, Duftmittel, Flammschutzmittel, Antioxidantien, Geruchsverbesserungsmittel, Antibeschlagmittel und Parfüme ausgewählt ist, verdrängt, und zwar mit der Maßgabe, daß bei Verwendung einer Verdrängerzwischenflüssigkeit diese danach wenigstens teilweise durch einen flüssigen funktionellen Wirkstoff verdrängt wird.

95. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte verträgliche Flüssigkeit im wesentlichen vollständig verdrängt wird.

96. Verfahren nach Anspruch 95, dadurch gekennzeichnet, daß die besagte verträgliche Flüssigkeit durch ein eine Flüssigkeit verdrängendes Zwischenprodukt verdrängt wird.
97. Verfahren nach Anspruch 96, dadurch gekennzeichnet, daß das die Flüssigkeit verdrängende Zwischenprodukt im wesentlichen vollständig durch den besagten flüssigen funktionellen Wirkstoff verdrängt wird.
98. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein olefinisches Polymer ist.
99. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Kondensationspolymer ist.
100. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Oxydationspolymer ist.

95  
A3AM13475

2737745

Mikroporöse Polymerstrukturen und  
Verfahren zu ihrer Herstellung.

A k z o GmbH

Wuppertal

-.-.-.-.-

Die Erfindung betrifft poröse Polymerstrukturen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung mikroporöse Strukturen, die sich leicht herstellen lassen und durch eine relativ homogene, dreidimensionale Mikrozellenstruktur gekennzeichnet sind, sowie ein neuartiges leicht durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Polymerstrukturen.

Für die Herstellung von mikroporösen Polymerstrukturen sind bereits die verschiedensten Verfahren vorgeschlagen worden. Sie reichen von dem, was der Fachmann klassische Phaseninversion nennt, über den Nuklearbeschuß zur Einlagerung mikroporöser Festteilchen in ein Substrat, aus dem sie anschließend wieder herausgelöst werden, bis zur Zusammeninterung von mikroporösen Partikelchen. Frühere Versuche auf diesem Gebiet führten noch zu weiteren Techniken sowie unzähligen Variationen dieser klassischen oder Grundverfahren.

Das Interesse an mikroporösen Polymerprodukten leitet sich aus der Vielzahl potentieller Einsatzmöglichkeiten für Materialien dieser Art her. Diese potentiellen Einsatzmöglichkeiten sind wohlbekannt und reichen von Stempelkissen oder ähnlichem bis zu lederähnlichen atmungsaktiven Flächengebilden und Filtern. Doch trotz dieses Potentials ist der kommerzielle Einsatz bisher relativ gering geblieben. Außerdem unterliegen die bisher kommerziell ausgenutzten Techniken gewissen Beschränkungen,

809810/0720

- 2 -

- 2 -  
26

2737745

die es nicht erlaubt haben, die für die Ausweitung des Einsatzes und Durchdringung des potentiellen Marktes für mikroporöse Erzeugnisse erforderliche Vielseitigkeit zu erreichen.

Wie bereits erwähnt, werden einige kommerziell angebotene mikroporöse Polymerprodukte durch den Beschuß mit Atomkernen hergestellt. Eine solche Technik kann eine sehr eng begrenzte Verteilung der Porengröße erreichen; das Porenvolumen muß aber relativ gering sein (d.h. geringer als etwa 10% Hohlraum), um zu gewährleisten, daß das Polymere während der Herstellung nicht zerfällt. Viele Polymeren können für ein solches Verfahren wegen ihrer mangelnden Ätzfähigkeit nicht verwendet werden. Außerdem erfordert das Verfahren ein relativ dünnes Flächengebilde oder einen Polymerfilm und zur Durchführung des Verfahrens ist erhebliche Erfahrung notwendig, um "Doppelschüsse zu vermeiden, der zur Bildung von übergroßen Poren führen würde.

Die klassische Phaseninversion ist ebenfalls kommerziell verwendet worden, um mikroporöse Polymere aus Celluloseacetat und bestimmten anderen Polymeren herzustellen. Die klassische Phaseninversion ist bis ins einzelne von R.E. Kesting in *SYNTHETIC POLYMERIC MEMBRANES*, McGraw-Hill, 1971, beschrieben worden. Insbesondere auf S. 117 dieser Veröffentlichung wird ausdrücklich bemerkt, daß die klassische Phaseninversion den Einsatz von mindestens drei Komponenten erfordert, eines Polymeren, eines Lösungsmittels für dieses Polymere sowie eines dieses Polymere nicht lösenden Mittels.

Es kann auch auf US-Patent Nr. 3 945 926 verwiesen werden, welches die Bildung von Polycarbonatharzmembranen aus einer Gießlösung lehrt, die das Harz, ein Lösungsmittel und ein Quellmittel und/oder ein nichtlösendes Mittel enthält. In den Zeilen 42-27, Spalte 15 dieses Patentes wird gesagt, daß bei

- 3 -  
97

vollständiger Abwesenheit eines Quellmittels in der Regel keine Phaseninversion eintritt und daß bei geringer Konzentration des Quellmittels Strukturen mit geschlossenen Zellen angetroffen werden.

Aus vorstehender Diskussion ist klar ersichtlich, daß die klassische Phaseninversion den Einsatz eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur erfordert, so daß viele andere brauchbare Polymeren nicht für solche Polymeren, wie Celluloseacetat, substituiert werden können. Ebenfalls vom Verfahrensstandpunkt aus betrachtet, ist das Verfahren der klassischen Phaseninversion im allgemeinen begrenzt auf die Bildung von Filmen, da für die Herstellung der Lösungen große Mengen von Lösungsmitteln erforderlich sind, die anschließend wieder extrahiert werden müssen. Es ist weiter offenbar, daß die klassische Phaseninversion ein relativ hohes Maß an Prozeßbeherrschung erfordert, um Strukturen der gewünschten Konfiguration zu ergeben. Also muß die relative Konzentration von Lösungsmittel, Nichtlösungsmittel und Quellmittel in kritischen Grenzen gesteuert werden, wie in Spalte 14-16 des US-Patentes Nr. 3 945 926 beschrieben. Andererseits muß man, um Zahl, Größe und Homogenität der resultierenden Struktur zu ändern, die vorgenannten Parameter experimentell verändern.

Weitere kommerziell angebotene mikroporöse Polymeren werden durch Sinterung mikroporöser Polymerpartikel hergestellt, die von Polyäthylen einer hohen Dichte bis zu Polyvinylidenfluorid reichen. Allerdings ist es mit einer solchen Technik schwierig, ein Erzeugnis mit der eng begrenzten Porengrößenverteilung herzustellen, die für viele Einsatzgebiete erforderlich ist.

Noch ein weiteres allgemeines Verfahren, in das in früheren Versuchen erhebliche Mühen investiert worden sind, beinhaltet die Aufheizung eines Polymeren mit verschiedenen Flüssigkeiten

zur Herstellung einer Dispersion oder Lösung mit anschließender Abkühlung, wonach die Flüssigkeit mit einem Lösungsmittel oder ähnlichem entfernt wird. Diese Art von Verfahren wird in den folgenden US-Patenten dargestellt, deren Aufzählung jedoch nur beispielhaft und nicht erschöpfend ist:

3 607 793  
3 378 507  
3 310 505  
3 748 287  
3 536 796  
3 308 073 und  
3 812 224

Wir glauben nicht, daß das vorbeschriebene Verfahren - wenn überhaupt - jemals in kommerziell bedeutsamem Ausmaß durchgeführt worden ist, wahrscheinlich wegen mangelnder wirtschaftlicher Durchführbarkeit der auf dieser Linie entwickelten Verfahren. Außerdem erlauben die Vorverfahren nicht die Herstellung von mikroporösen Polymeren, die relativ homogene mikrozelluläre Strukturen mit einer Porengröße und Porenverteilung kombinieren, wie sie typischerweise verlangt werden.

Hinsichtlich der mikroporösen Polymeren, die nach dem früheren Stand der Technik erhalten wurden, war kein bisher bekanntes Verfahren in der Lage, isotrope Olefin- oder Oxidationspolymeren herzustellen, bei denen der größte Teil der Porengröße im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 Mikron liegt, während die Verteilung der Porengröße relativ eng begrenzt ist und die somit ein hohes Maß an Porengleichmäßigkeit in einer Materialprobe aufweisen. Einige früher bekannte Olefin- oder Oxidationspolymeren hatten wohl Porengrößen im vorgenannten Bereich, jedoch ohne die relativ eng begrenzte Verteilung, so daß diese Materialien ohne wesentlichen Wert in Einsatzgebieten blieben, die, wie z.B. die Filtration, ein hohes Maß an Selektivität verlangen. Ferner besaßen frühere mikroporöse Olefin- oder

- 5 -

2737745

99

Oxidationspolymeren, die als relativ eng begrenzt in der Porengrößenverteilung angesehen werden können, eine Porengröße, die außerhalb des vorgenannten Bereichs liegt, indem sie gewöhnlich sehr viel kleinere Porengrößen aufwiesen, z.B. für den Einsatz in der Ultrafiltration. Und schließlich hatten zwar einige Olefinpolymeren nach bekannter Technik eine Porengröße im vorgenannten Bereich sowie eine als relativ eng begrenzt anzusprechende Größenverteilung, diese Materialien wurden jedoch nach Verfahren hergestellt, z.B. der Verstreckung, welche dem so hergestellten anisotropischen Material eine hohe Orientierung mitteilt, die sie für viele Einsatzgebiete ungeeignet macht. Somit bestand ein Bedarf an mikroporösen Olefin- und Oxidationspolymeren mit einer Porengröße im Bereich von etwa 0,1 - etwa 5 Mikron, gekennzeichnet durch eine relativ eng begrenzte isotrope Verteilung der Porengröße.

Ein wesentlicher Nachteil vieler bisher verfügbarer mikroporöser Polymeren war die geringe Fließgeschwindigkeit dieser Polymeren in Strukturen wie Mikrofiltrationsmembranen. Einer der Hauptgründe für diese geringe Durchsatzgeschwindigkeit ist das typisch geringe Hohlraumvolumen vieler dieser Polymeren. So sind z.B. 20% der Polymerstruktur oder weniger "hohl"-Raum, durch welchen das Filtrat fließen kann, der Rest von 80% der Struktur ist das Polymerharz, welches die mikroporöse Struktur bildet. Somit bestand also auch ein Bedarf an mikroporösen Polymeren mit hohem Anteil an Hohlraum, insbesondere bei Olefinpolymeren.

Die ebenfalls vorliegende Castro- und Stoll-Anmeldung, die vorstehend bereits erwähnt wurde, beschreibt ein äußerst vorteilhaftes Verfahren zur Umwandlung eines bestimmten Typs von einem flüssigen Amin-Antistatikmittel in ein Material, das sich wie ein Feststoff verhält. Die Vorteile der Verarbeitung, die sich hieraus ergeben, sind echt und bedeutsam. Es wäre von gleichem Nutzen, wenn man auch andere nützliche funktionelle Flüssigkeiten, wie z.B. Flammenschutzmittel und ähnliches, in Materialien verwandeln könnte, welche sich wie Feststoffe verhalten.

809810/0720

- 6 -

Demzufolge besteht ein Ziel vorliegender Erfindung darin, mikroporöse Polymererzeugnisse herzustellen, die durch relative Homogenität und eng begrenzte Verteilung der Porengröße gekennzeichnet sind.

Ein weiteres Ziel ist ein einfaches Verfahren, welches die wirtschaftliche Herstellung von mikroporösen Polymeren erlaubt.

Noch ein weiteres Ziel liegt in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung mikroporöser Erzeugnisse, das sich auf eine große Zahl nützlicher thermoplastischer Polymeren anwenden lässt. Ein verwandtes und mehr spezifisches Ziel ist ein Verfahren, welches aus beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren, wie Polyolefinen, Kondensationspolymeren und Oxidationspolymeren, ohne Schwierigkeit mikroporöse Polymeren macht.

Ebenfalls Ziel dieser Erfindung ist die Herstellung mikroporöser Polymeren in Strukturen von dünnen Fomen bis zu relativ dicken Blöcken. Verwandt hiermit ist die Möglichkeit, mikroporöse Polymeren in komplizierten Formen herzustellen.

Ferner wird die Umwandlung funktioneller Flüssigkeiten in Materialien angestrebt, welche die Eigenschaften eines Feststoffes besitzen.

Weitere Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich im Laufe der nachstehenden Diskussion und anhand der Abbildungen:

Abb.1 ist die Darstellung von Temperatur : Konzentration für ein hypothetisches Polymer-Flüssigkeits-System mit binodalen und spinodalen Kurven und illustriert die Konzentrationen, die zur Erzielung der mikroporösen Polymeren und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlich sind.

Abb.1A ist die Darstellung von Temperatur : Konzentration ähnlich der Abb.1, zeigt jedoch auch die Kurve der Erstarrungspunktdepressionsphase;

Abb.2 ist ein Mikrofoto in 55facher Vergrößerung und zeigt die Makrostruktur eines erfindungsgemäßen mikroporösen Polypropylenpolymeren mit etwa 75% Hohlraum:

Die Abb.3-5 sind Mikrofotos der mikroporösen Polypropylenstruktur gemäß der Abb.2 in 550, 2200 und 5500facher Vergrößerung und illustrieren eine homogene Zellstruktur.

Die Abb.6-10 sind Mikrofotos in 1325, 1550, 1620, 1450 und 1250facher Vergrößerung von weiteren mikroporösen Polypropylenstrukturen und zeigen die Veränderungen in der Struktur, wenn die Hohlräume von 90 auf 70, 60, 40 und 20% vermindert werden.

Die Abb.11-13 sind Mikrofotos in 2000, 2050 und 1950facher Vergrößerung von wieder anderen erfindungsgemäßen Polypropylenstrukturen und zeigen die abnehmende Porengröße, wenn der Polypropylengehalt von 10 Gew.% in Abb.11 auf 20 bzw. 30% in den Abb.12 bzw. 13 erhöht wird.

Die Abb.14-17 sind Mikrofotos in 250, 2500, 2500 und 2475facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen Polyäthylenstrukturen einer niederen Dichte, wobei die Abb.14 und 15 die Makro- und Mikrostruktur eines mikroporösen Polymeren mit 20 Gew.% Polyäthylen zeigen und die Abb.16 und 17 die Mikrostruktur bei 40 und 70% Polyäthylen darstellen.

Die Abb.18 und 19 sind Mikrofotos in 2100 und 2000facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen Polyäthylenstrukturen einer hohen Dichte und zeigen die Strukturen bei 30 bzw. 70 Gew.% Polyäthylen.

Die Abb. 20 und 21 sind Mikrofotos in 2500 und 2575facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen SBR-Polymeren und zeigen eine homogene Zellenstruktur.

Die Abb. 22 ist ein Mikrofoto in 2400facher Vergrößerung eines mikroporösen Methylpentenpolymeren.

Die Abb. 23 und 24 sind Mikrofotos in 255 bzw. 2550facher Vergrößerung eines mikroporösen Äthylen-Acrylsäure-Kopolymeren.

Die Abb. 25 ist ein Mikrofoto in 2500facher Vergrößerung eines mikroporösen Polymeren, das aus einer Polyphenylenoxid/Poly-styrolmischung gebildet wurde.

Die Abb. 26 ist ein Mikrofoto in 2050facher Vergrößerung und zeigt ein mikroporöses Polystyrolpolymeres.

Die Abb. 27 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung und zeigt ein mikroporöses Polyvinylchloridpolymeres.

Die Abb. 28 und 29 sind Mikrofotos in 2000facher Vergrößerung von mikroporösen Polyäthylenpolymeren einer niederen Dichte und zeigen die teilweise Verdeckung der Grundstruktur durch eine "Laub"-artige Struktur.

Die Abb. 30 und 33 sind Quecksilberintrusionskurven von erfindungsgemäßen mikroporösen Strukturen und illustrieren die engbegrenzte Verteilung der Porendurchmesser, welche für die erfindungsgemäßen Polymeren kennzeichnend ist.

Die Abb. 34-40 zeigt Quecksilberintrusionskurven von kommerziellen mikroporösen Produkten wie "Celgard" Polypropylen (Abb. 34), "Amerace A20" und "Amerace A30" Polyvinylchlorid (Abb. 35 und 36), "Porex" Polypropylen (Abb. 37), "Millipore BDWP 29300" Cellulose-acetat (Abb. 38), "Gelman TCM-200" Cellulose-triacetat und "Gelman Acropor WA" Acrylnitril-Polyvinylchlorid-Kopolymer (Abb. 39 und 40).

- 9 -

33

Die Abb. 41-43 sind Quecksilberintrusionskurven von mikroporösen Strukturen gem. US-Patent 3 378 507 aus Polyäthylen (Abb. 41 und 42) bzw. Polypropylen (Abb. 43). Die Abb. 44 zeigt eine Quecksilberintrusionskurve für ein mikroporöses Polyäthylenmaterial gemäß US-PS 3 310 505. Die Abb. 45 und 46 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 des US-Patentes 3 378 507 unter Verwendung der Spritzgußtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 45 (in 240facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 46 (in 2400facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 47 und 48 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 3 378 507 unter Verwendung der Formpreßtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 47 (in 195facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 48 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 49 und 50 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 3 378 507 unter Verwendung der Spritzgußtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 49 (in 195facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 50 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 51 und 52 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 3 378 507 unter Verwendung der Pressformtechnik nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 51 (in 206facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 52 (in 2000facher Vergrößerung) die Mikrostruktur, und

die Abb. 53 und 54 sind Mikrofotos eines porösen Polyäthylenproduktes, das dem Beispiel 2 von US-Patent 3 310 505 nachgearbeitet wurde, wobei Abb. 53 (in 205facher Vergrößerung) die Makrostruktur zeigt und Abb. 54 (in 200facher Vergrößerung) die Mikrostruktur.

Die Abb. 55 zeigt eine Schmelzkurve und eine Kristallisationskurve für ein Polypropylen und Chinolinpolymer/Flüssigkeits-  
system. 809810/0720

- 10 -

34

Die Abb.56 zeigt eine Schmelzkurve und mehrere Kristallisationskurven für ein Polypropylen und N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)-Talgamin(tallowamine)-Polymer/Flüssigkeits-System.

Die Abb.57 zeigt eine Schmelzkurve und eine Kristallisationskurve für ein Polypropylen und Dioctylphthalat-Polymer/Flüssigkeits-System, d.h. ein System, welches nicht in den Bereich der vorliegenden Erfindung fällt.

Die Abb.58 zeigt das Phasendiagramm für ein niedrigmolekulares Polyäthylen und Diphenyläther-Polymer/Flüssigkeitssystem, das bei Abkühlung und Erhitzung in Geschwindigkeiten von 1°C/min erstellt wurde.

Die Abb.59 zeigt mehrere Schmelz- und Kristallisationskurven für ein niedrigmolekulares Polyäthylen und Diphenyläther-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb.60 zeigt eine Glasübergangstemperaturkurve für ein niedrigmolekulares Polystyrol und 1-Dodecanol-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb.61 ist ein Mikrofoto in 5000facher Vergrößerung von einer erfindungsgemäßen mikroporösen Zellenstruktur mit 70% Hohlräumen, die aus Polymethylmethacrylat hergestellt wurde.

Die Abb.62 zeigt Schmelz- und Kristallisationskurven für ein Nylon 11 und Tetramethylsulfon-Polymer/Flüssigkeitssystem.

Die Abb.63 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung einer erfindungsgemäßen mikroporösen Zellenstruktur aus Nylon 11 mit 70% Hohlräumen.

Die Abb.64 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung für eine erfindungsgemäße mikroporöse Zellenstruktur aus Polycarbonat mit 70% Hohlräumen.

- ++ -  
35

Die Abb.65 ist ein Mikrofoto in 2000facher Vergrößerung für eine erfindungsgemäße mikroporöse Zellenstruktur aus Polyphenylenoxid mit 70% Hohlräumen.

Die Abb.66 und 67 sind Mikrofotos in 2000facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen mikroporösen nicht-zellförmigen Strukturen aus Polypropylen mit 60 bzw. 75% Hohlräumen.

Die Abb.68 und 69 sind Quecksilberintrusionskurven für nicht-zellförmige mikroporöse Polypropylenstrukturen aus dem Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung mit 60 bzw. 75% Hohlräumen. .

Die Abb.70 ist eine graphische Darstellung der neuartigen mikroporösen Zellstrukturen gem. vorliegender Erfindung im Vergleich zu bestimmten Kompositionen nach früher beschriebenen Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Formen und Variationen durchgeführt werden. Die nachstehende Beschreibung befasst sich im einzelnen mit den vorzugsweisen Ausführungsarten. Damit soll die Erfindung jedoch keineswegs auf die hier im besonderen beschriebenen Formen beschränkt werden. Es ist im Gegenteil beabsichtigt, alle Modifikationen und Alternativformen, die nach Geist und Buchstaben in den Wirkungsbereich des Erfindungsverfahrens gemäß den angefügten Ansprüchen fallen, mit einzubeziehen.

#### Zusammenfassung

Es wurde gefunden, daß alle beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren mikroporös gemacht werden können, indem man diese Polymeren sowie eine damit verträgliche Flüssigkeit, die nachstehend besprochen wird, so lange und so weit aufheizt, bis sich eine homogene Lösung bildet. Die so gebildete Lösung

bringt man in die gewünschte Form und läßt sie in dieser Form so rasch und so weit abkühlen, daß eine thermodynamische ungleichgewichtige Flüssig/Flüssig-Phasentrennung einsetzt.

Während die Lösung in der gewünschten Form abkühlt, werden keinerlei Misch- oder sonstige Scherkräfte angewendet.

Die Kühlung wird so weit fortgesetzt, daß ein Feststoff entsteht. Dieser Feststoff braucht nur so viel mechanische Integrität zu erlangen, daß er ohne physische Degradation gehabt werden kann. Schließlich wird zumindest ein wesentlicher Teil der verträglichen Flüssigkeit aus dem entstandenen Feststoff entfernt, um das gewünschte mikroporöse Polymere zu bilden.

Bestimmte neuartige erfindungsgemäße mikroporöse Olefin- und Oxidationspolymere sind gekennzeichnet durch eine engbegrenzte Verteilung der Porengröße, wie sie durch Quecksilberintrusionsporosimetrie gemessen wird. Die eng begrenzte Porengrößenverteilung kann analytisch mit der Schärfefunktion "S" ausgedrückt werden, die nachstehend näher erläutert wird. Die "S"-Werte des erfindungsgemäßen Olefin- und Oxidationspolymeren reichen von 1 bis etwa 10. Außerdem sind diese erfindungsgemäßen Polymeren gekennzeichnet durch durchschnittliche Porengrößen zwischen etwa 0,10 und etwa 5 Mikron, wobei eine Größe von etwa 0,2 - etwa 1 Mikron bevorzugt wird. Weiterhin sind diese mikroporösen Produkte im wesentlichen isotrop und haben bei der Betrachtung einer beliebigen räumlichen Ebene im wesentlichen die gleiche Querschnittskonfiguration.

In einem weiteren Aspekt des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von mikroporösen Polymeren wird eine Mischung aus einem synthetischen thermoplastischen Polymeren, insbesondere ein Polyolefin, ein Äthylen-Acrylsäure-Kopolymer, eine Polyphenylenoxid-Polystyrolmischung oder eine Mischung aus einem oder mehreren dieser Polymeren, und einer verträglichen Flüssigkeit so weit und so lange erhitzt, bis sich eine homogene Lösung ergibt. Die Lösung wird dann abgekühlt, so daß sich im

wesentlichen gleichzeitig eine Mehrzahl von Flüssigkeitströpfchen gleicher Größe ergibt. Die Abkühlung wird dann weitergeführt, um das Polymere zu verfestigen; ein zumindest wesentlicher Teil der Flüssigkeit wird dann aus dem resultierenden Feststoff entfernt, um die gewünschte Zellenstruktur zu bilden.

Das vorbeschriebene Verfahren führt zu mikroporösen Polymerprodukten, gekennzeichnet durch eine zellförmige, dreidimensionale Mikrohohlraumstruktur, d.h. eine Reihe von eingeschlossenen Zellen mit im wesentlichen sphärischer Form und Poren oder Verbindungsgängen zwischen diesen Zellen. Die Grundstruktur ist relativ homogen und die Zellen sind gleichmäßig über alle drei Dimensionen verteilt, während die verbindenden Poren einen Durchmesser zeigen, der bei Messung durch Quecksilberintrusion eine eng begrenzte Größenverteilung hat. Zum besseren Verständnis werden mikroporöse Polymeren dieser Struktur als "Zellstrukturen" bezeichnet.

Ein verwandter Aspekt der Erfindung betrifft neuartige mikroporöse Polymererzeugnisse, die sich wie Feststoffe verhalten und relativ große Mengen an funktionell brauchbaren Flüssigkeiten enthalten, so z.B. Polymerzusätze einschließlichflammhemmende Mittel und ähnliches. Auf diese Weise können nützliche Flüssigkeiten die Verarbeitungsvorteile von Feststoffen annehmen, die direkt, z.B. von einem Stammvorrat aus, eingesetzt werden können. Solche Produkte können direkt hergestellt werden durch Einsatz einer funktionellen Flüssigkeit als verträglicher Flüssigkeit und Unterlassung der Entfernung der verträglichen Flüssigkeit, oder indirekt entweder durch spätere Auffüllung des mikroporösen Polymeren nach Entfernung der verträglichen Flüssigkeit oder durch Verdrängung der verträglichen Flüssigkeit durch die funktionelle Flüssigkeit.

#### Genaue Beschreibung der Erfindung

Grob gesehen umfaßt die Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-

fahrens die Aufheizung des gewünschten Polymeren mit einer geeigneten verträglichen Flüssigkeit zur Bildung einer Lösung, Abkühlung dieser Lösung in geeigneter Form bis zur Bildung eines Feststoffes und anschließende Extraktion der Flüssigkeit zur Erzielung eines mikroporösen Materials. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu beachtenden Punkte sind nachstehend eingehend beschrieben.

#### Auswahl des Polymeren

Wie bereits angedeutet stellt sich das erfindungsgemäße Verfahren überraschenderweise als eine Technik dar, mit welcher jedes beliebige thermoplastische Polymere mikroporös gemacht werden kann. Somit gilt das erfindungsgemäße Verfahren für Olefin-, Kondensations- und Oxidationspolymere.

Beispielhaft für die nützlichen nicht-acrylischen Polyolefine sind Niederdruckpolyäthylen, Hochdruckpolyäthylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer, Styrol-Acrylnitril-Kopolymere, Styrol-Butadien-Kopolymere, Poly(4-methyl-penten-1), Polybutylen, Polyvinylidenchloride, Polyvinylbutyral, chloriertes Polyäthylen, Äthylen-Vinylacetat-Kopolymere, Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol.

Zu den brauchbaren acrylischen Polyolefinen gehören Polymethylmethacrylat, Polymethyl-acrylat, Äthylen-Acrysäure-Kopolymere und Äthylen-Acrysäuremetallsalz-Kopolymere.

Polyphenylenoxid ist beispielhaft für die einsetzbaren Oxidationspolymeren. Die brauchbaren Kondensationspolymeren umfassen Polyäthylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Nylon 6, Nylon 11, Nylon 13, Nylon 66, Polycarbonate und Polysulfon.

#### Auswahl der verträglichen Flüssigkeit

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens muß man

zuerst ein synthetisches thermoplastisches Polymeres auswählen, welches mikroporös gemacht werden soll. Nachdem man das Polymere ausgewählt hat, besteht der nächste Schritt in der Auswahl der geeigneten verträglichen Flüssigkeit und des einzuhaltenden Mengenverhältnisses.

Natürlich können für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch Mischungen eines oder mehrerer Polymeren eingesetzt werden. Polymeres und Flüssigkeit werden unter Röhren auf die für die Bildung einer klaren, homogen Lösung erforderliche Temperatur erhitzt. Kann bei keiner Flüssigkeitskonzentration eine Lösung erreicht werden, ist die Flüssigkeit ungeeignet und kann mit diesem Polymeren nicht zusammen verwendet werden. Wegen der Selektivität ist eine absolut sichere Voraussage für die praktische Brauchbarkeit einer bestimmten Flüssigkeit in Kombination mit einem bestimmten Polymeren nicht möglich. Es können jedoch einige allgemein nützliche Richtlinien gegeben werden. Wenn das eingesetzte Polymere z.B. nicht polar ist, dürften sich nicht-polare Flüssigkeiten mit ähnlichen Löslichkeitsparametern bei der Lösungstemperatur wahrscheinlich eher eignen. Sind solche Parameter nicht bekannt, kann man sich an die leichter feststellbaren Löslichkeitsparameter bei Raumtemperatur halten. In ähnlicher Weise sind für den Einsatz mit polaren Polymeren polare organische Flüssigkeiten mit ähnlichen Löslichkeitsparametern zu prüfen. Außerdem ist die relative Polarität bzw. Nicht-Polarität der Flüssigkeit auf die relative Polarität bzw. Nicht-Polarität des Polymeren abzustimmen. Bei hydrophoben Polymeren zeigen die brauchbaren Flüssigkeiten im typischen Fall keine oder wenig Wasserlöslichkeit. Andererseits verlangen Polymere, die eher hydrophil sind, im allgemeinen eine Flüssigkeit mit einer gewissen Wasserlöslichkeit.

Hinsichtlich der geeigneten Flüssigkeiten hat man festgestellt, daß bestimmte Arten verschiedener Typen organischer Verbindungen brauchbar sind, wie z.B. aliphatische und aromatische Säuren, aliphatische, aromatische und zyklische Alkohole, Aldehyde, primäre und sekundäre Amine, aromatische und

äthoxylierte Amine, Diamine, Amide, Ester und Diester, Äther, Ketone und verschiedene Kohlenwasserstoffe sowie Heterocyklen. Es ist jedoch zu beachten, daß das Konzept recht selektiv ist. Zum Beispiel eignen sich nicht alle gesättigten aliphatischen Säuren; und nicht alle für Polyäthylen einer hohen Dichte brauchbaren Flüssigkeiten sind notwendigerweise auch z.B. für Polystyrol brauchbar.

Man wird verstehen, daß sich die geeigneten Proportionen von Polymerem und Flüssigkeit für jedes beliebige System leicht aus einer Betrachtung der Parameter ableiten lassen, die nachstehend besprochen werden.

Wo Mischungen aus einem oder mehreren Polymeren verwendet werden, muß die Flüssigkeit verständlicherweise für alle verwendeten Polymeren geeignet sein. Es kann jedoch möglich sein, daß eine Polymermischung Eigenschaften hat, die nicht unbedingt erfordern, daß die Flüssigkeit mit allen eingesetzten Polymeren harmoniert. Als Beispiel: wenn ein oder mehrere polymere Bestandteile in relativ so geringen Mengen vorhanden sind, daß sie keine wesentliche Wirkung auf die Eigenschaften der Mischung haben, dann braucht die eingesetzte Flüssigkeit nur mit dem oder den Hauptpolymeren zu harmonieren.

Während die meisten geeigneten Materialien Stoffe sind, die bei Raumtemperatur flüssig sind, können auch Materialien verwendet werden, die sich bei Raumtemperatur im Festzustand befinden, so lange daraus zusammen mit dem Polymeren bei erhöhten Temperaturen Lösungen gebildet werden können und das Material nicht die Bildung der mikroporösen Struktur behindert. Insbesondere kann ein Feststoff verwendet werden, solange die Phasentrennung eher durch Trennung von Flüssigkeit und Flüssigkeit als durch Trennung von Flüssigkeit und Feststoff während der Abkühlung erfolgt, die anschließend besprochen wird. Die verwendete Flüssigkeitsmenge kann im allgemeinen zwischen etwa 10 und etwa 90% liegen.

Wie gesagt kann jedes synthetische thermoplastische Polymere verwendet werden, solange die gewählte Flüssigkeit mit diesem Polymeren eine Lösung bildet und die Konzentration bei Trennung während der Abkühlung eine kontinuierliche Polymerphase ergibt, wie nachstehend noch im einzelnen beschrieben wird. Zur besseren Übersicht über die Palette der geeigneten Polymer- und Flüssigkeitssysteme dürfte eine kurze Zusammenfassung einiger solcher Systeme nützlich sein.

Für die Herstellung mikroporöser Polymerer aus Polypropylen haben sich Alkohole, wie 2-Benzylamino-1-propanol und 3-Phenyl-1-propanol; Aldehyde wie Salizylaldehyd; Amide wie N,N-Diäthyl-m-toluamid; Amine wie N-Hexyldiäthanolamin, N-Butyldiäthanolamin, N-coco-diäthanolamin, Benzylamin, N,N-bis-β-hydroxyäthylcyclohexylamin, Diphenylamin und 1,12-diamindodekan; Ester wie Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Phenylsalizylat, Methylsalizylat und Dibutylphthalat; sowie Äther, wie Diphenyläther, 4-Brom-diphenyläther sowie Dibenzyläther als geeignet erwiesen. Außerdem können auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie 1,1,2,2-Tetrabromäthan, und Kohlenwasserstoffe, wie Transstilben, und andere Alkyl/Aryl-Phosphite verwendet werden, sowie auch Ketone, wie Methylnonylketon.

Für die Bildung von mikroporösen Polymeren aus Polyäthylen einer hohen Dichte haben sich gesättigte aliphatische Säuren, wie Decansäure; primäre gesättigte Alkohole, wie Decylalkohol und 1-Dodecanol; sekundäre Alkohole, wie 2-Undecanol und 6-Undecanol; alkoxylierte Amine, wie N-Lauryldiäthanolamin; aromatische Amine, wie N,N-diäthylanilin; Diester, wie Dibutylsebacat und Dihexylsebacat, und Äther, wie Diphenyläther und Benzyläther, als geeignet erwiesen. Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z.B. halogenierte Verbindungen, wie Octabrom-diphenyl, Hexabrombenzol und Hexabromcyclodecan; Kohlenwasserstoffe, wie 1-Hexadecan, Diphenylmethan und Naphthalin;

aromatische Verbindungen, wie Acetophenon, und andere organische Verbindungen, wie Alkyl-Arylphosphite, sowie Chinolin und Ketone, wie Methylnonylketon.

Für die Bildung mikroporöser Polymerer aus Polyäthylen einer niederen Dichte haben sich folgende Flüssigkeiten als brauchbar erwiesen: gesättigte aliphatische Säuren, wie Hexansäure, Caprylsäure, Decansäure, Undecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure; ungesättigte aliphatische Säuren, wie Oleinsäure und Erucasäure; aromatische Säuren, wie Benzoësäure, Phenylstearinsäure, Polystearinsäure und Xylylbehensäure, sowie andere Säuren, wie verzweigte Carbonsäuren mit einer mittleren Kettenlänge von 6, 9 und 11 Kohlenstoffatomen, Tallölsäuren und Rosinsäure; primäre gesättigte Alkohole, wie 1-Octanol, Nonylalkohol, Decylalkohol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, Tridecylalkohol, Cetylalkohol und 1-Heptadecanol; primäre ungesättigte Alkohole, wie Undecylenylalkohol und Oleylalkohol; sekundäre Alkohole, wie 2-Octanol, 2-Undecanol, Dinonylcarbinol und Diundecylcarbinol, und aromatische Alkohole, wie 1-Phenyläthanol, 1-Phenyl-1-pentanol, Nonylphenol, Phenylstearylalkohol und 1-Naphthol. Weitere brauchbare hydroxylhaltige Verbindungen sind z.B. Polyoxyäthylenäther des Oleylalkohols und ein Polypropylenglykol mit einem zahlenmäßigen mittleren Molgewicht von etwa 400. Ebenfalls brauchbare Flüssigkeiten sind cyclische Alkohole, wie 4-t-Butylcyclohexanol und Menthol; Aldehyde, wie Salizylaldehyd; primäre Amine, wie Octylamin, Tetradecylamin und Hexadecylamin; sekundäre Amine, wie Bis-(1-äthyl-3-methylpentyl)amin und äthoxylierte Amine, wie N-Lauryldiäthanolamin, N-Talgfettdiäthanolamin, N-Stearyl-diäthanolamin und N-Cocodiäthanolamin.

Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z.B. aromatische Amine, wie N-sek-butylanilin, Dodecylanilin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diäthylanilin, p-Toluidin, N-Äthyl-o-toluidin, Diphenylamin und Aminodiphenylmethan; Diamine, wie N-Erucyl-1,3-propandiamin

2737745

- 19 -

43

und 1,8-Diamino-p-menthan; weitere Amine, wie verzweigte Tetramine und Cyclododecylamin; Amide, wie Cocoamid, hydrierte Talgfettamide, Oktodecylamid, Eruciamid, N,N-Diäthyltoluamid und N-Trimethylolpropanstearamid; gesättigte aliphatische Ester, wie Methylcaprylat, Äthyllaurat, Isopropylmyristat, Äthylpalmitat, Isopropylpalmitat, Methylstearat, Isobutylstearat und Tridecylstearat; ungesättigte Ester, wie Stearylacrylat, Butylundecylenat und Butyloleat; Alkoxyester, wie Butoxyäthylstearat und Butoxyäthyloleat; aromatische Ester, wie Vinylphenylstearat, Isobutylphenylstearat, Tridecylphenylstearat, Methylbenzoat, Äthylbenzoat, Butylbenzoat, Benzylbenzoat, Phenyllaurat, Phenylsalizylat, Methylsalizylat und Benzylacetat, sowie Diester, wie Dimethylphenylenstearat, Diäthylphthalat, Dibutylphthalat, Di-iso-octylphthalat, Dicapryladipat, Dibutylsebacat, Dihexylsebacat, Di-iso-octylsebacat, Dicaprylsebacat und Dioctylmaleat. Weitere brauchbare Flüssigkeiten sind z.B. Polyäthylenglykolester, wie Polyäthylenglykol (mit einem mittleren Molgewicht von etwa 400), Diphenylstearat, Polyhydroxylester, wie Rhizinusöl (Triglycerid), Glyzerinmonostearat, Glyzerinmonooleat, Glyzerindistearat, Glyzerindioleat und Trimethylolpropanmonophenylstearat; Äther, wie Diphenyläther und Benzyläther; halogenierte Verbindungen, wie Hexachlorocyclopentadien, Octabrombiphenyl, Decabromdiphenyloxid und 4-Bromdiphenyläther, Kohlenwasserstoffe, wie 1-Nonen, 2-Nonen, 2-Undecen, 2-Heptadecen, 2-Nonadecen, 3-Eicosen, 9-Nonadecen, Diphenylmethan, Triphenylmethan und trans-Stilben; aliphatische Ketone, wie 2-Heptanon, Methylnonylketon, 6-Undecanon, Methylundecylketon, 6-Tridecanon, 8-Pentadecanon, 11-Pentadecanon, 2-Heptadecanon, 8-Heptadecanon, Methylheptadecylketon, Dinonylketon und Distearylketon; aromatische Ketone, wie Acetophenon und Benzophenon und andere Ketone, wie Xanthon. Ebenfalls brauchbare Flüssigkeiten sind weiterhin Phosphorverbindungen, wie Trixylenylphosphat, Polysiloxane, Muget, Hyazinth (An Merigenaebler, Inc.),

- 20 -

809810/0720

A3AM13475

- 20 -

44

2737745

Terpineol Prime No.1 (Givaudan-Delawanna Inc.), Badeöl-  
aroma Nr. 5864 K (International Flavor & Fragrance Inc.),  
Phosclere P315C (Organophosphit), Phosclere P576 (Organophosphit),  
styrolisiertes Nonylphenol, Chinolin und  
Chinolidin.

- 21 -

809810/0720

2737745

- 24 -

ABAM13475 DT

45

Zur Herstellung mikroporöser Polymerprodukte aus Polystyrol sind folgende Flüssigkeiten brauchbar: tri-halogeniertes Propylphosphat, Aryl-/Alkyl- Phosphite, 1,1,2,2-Tetrabromäthan, Tribrom-neopentylalkohol, 40 % Voranol C.P. 3000 Polyol, und Tribrom-neopentylalkohol 60 %, Tris- $\beta$ -chloräthylphosphat, Tris-(1,3-dichlorisopropyl)-phosphat, Tri-(dichlorpropyl)-phosphat, Dichlorbenzol und 1-Dodecanol.

Für die Herstellung mikroporöser Polymerprodukte aus Polyvinylchlorid sind als Flüssigkeiten verwendbar: aromatische Alkohole einschließlich Methoxybenzylalkohol, 2-Benzylamino-1-propanol und andere hydroxylgruppenhaltige Flüssigkeiten, einschließlich 1,3-Dichlor-2-propanol. Andere brauchbare Flüssigkeiten sind halogenierte Verbindungen einschließlich Firemaster T33P (Tetrabromphthalsäurediester) sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, einschließlich trans-Stilben.

Außerdem können entsprechend der Erfindung mikroporöse Produkte auch aus andern Polymeren, Copolymeren und Mischungen hergestellt werden. Es sind dafür jeweils bestimmte Flüssigkeiten zu verwenden, beispielsweise

für Styrol-Butadien-Copolymere

Decyl-alkohol, N-Talgfett-diäthanolamin, N-Cocosfett-diäthanolamin und Diphenylamin;

für Äthylen-Acrylsäure-Copolymere

Salze, einschließlich N-Talgfett-diäthanolamin, N-Cocosfett-diäthanolamin. Dibutylphthalat und Diphenyläther;

für hochschlagfestes Polystyrol

Hexabrombiphenyl und Alkyl-/Aryl-phosphite;

für "Noryl"-Polyphenylenoxyd-Polystyrol-Mischungen  
(General Electric Comp.)

- 22 -

809810/0720

N-Cocosfett-diäthanolamin, N-Talgfett-diäthanolamin,  
Diphenylamin, Dibutylphthalat und Hexabromphenol;

für Mischungen aus Polyäthylen mit niedriger Dichte  
(Hochdruck-Polyäthylen) und chloriertes Polyäthylen

1-Dodecanol, Diphenyläther und N-Talgfett-diäthanolamin.

Mit 1-Dodecanol als Flüssigkeiten können verschiedene mikroporöse Polymerprodukte hergestellt werden, beispielsweise solche aus Mischungen aus Polypropylen-chloriertes Polyäthylen, Polyäthylen mit hoher Dichte (Niederdruckpolyäthylen)-Polyvinylchlorid, Polyäthylen mit hoher Dichte-Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeres.

Zur Herstellung von mikroporösen Produkten aus Polymethylmethacrylat, sind 1,4-Butandiol und Laurinsäure als geeignet festgestellt worden.

Mikroporöses Nylon 11 kann hergestellt werden unter Verwendung von Äthylencarbonat, 1,2-Propylencarbonat oder Tetramethylensulfon als Flüssigkeiten.

Menthol kann bei der Verarbeitung von Polycarbonaten zu mikroporösen Produkten eingesetzt werden.

Auswahl der Konzentrationen für die Polymeren und die Flüssigkeiten.

Die Bestimmung der Zusatzmenge der zu verwendenden Flüssigkeit wird mit Hilfe der Binodial- und Spinodal-Kurven des jeweiligen Systems, wie in Fig. 1 gezeigt ist, durchgeführt. (Fig. 010). Wie ersichtlich, ist  $T_m$  die Maximaltemperatur in der Binodial-Kurve (d.h. die maximale Temperatur des Systems,

bei welcher binodiale Zersetzung auftritt),  $T_{ucs}$  ist die obere kritische Lösungstemperatur (d.h. die maximale Temperatur, bei welcher sinodale Zersetzung auftritt),  $\emptyset_m$  gibt die Polymerkonzentration bei  $T_m$ ,  $\emptyset_c$  zeigt die kritische Konzentration und  $\emptyset_x$  die Polymerkonzentration des Systems, die erforderlich ist, damit die einmaligen mikroporösen Polymerstrukturen entsprechend der Erfindung gebildet werden.

Theoretisch sollten  $\emptyset_m$  und  $\emptyset_c$  eigentlich identisch sein. Es ist jedoch bekannt, daß infolge der Molekulargewichtsverteilung eines handelsüblichen Polymeren,  $\emptyset_c$  um etwa 5 Gew.-% größer ist als der Wert für  $\emptyset_m$ . Zur Bildung eines erfindungsgemäßen mikroporösen Polymerproduktes muß die für ein bestimmtes System  $\emptyset_x$  benutzte Polymerkonzentration größer sein als  $\emptyset_c$ . Wenn die Polymerkonzentration kleiner ist als  $\emptyset_c$  wird Phasentrennung auftreten, wenn das System abgekühlt wird, wobei die Flüssigkeit die kontinuierliche, das Polymere die diskontinuierliche Phase bildet. Wenn man jedoch die vorgeschriebene Polymerkonzentration einhält, so ist sichergestellt, daß bei Abkühlung auf die Phasentrennungstemperatur das Polymere die kontinuierliche Phase bildet, wie es unabdingbar ist, wenn man eine einheitliche mikrozellulare Struktur entsprechend der Erfindung herstellen will. Gleichermassen ist es zur Erzielung einer kontinuierlichen Polymerphase zwingend, daß zunächst eine Lösung gebildet wird. Wenn nicht nach den Vorschriften der Erfindung vorgegangen und zunächst eine Dispersion gebildet wird, so gleicht das entstehende mikroporöse Produkt einem solchen, das beim Zusammensintern von Polymerteilchen erhalten wird.

Dementsprechend ist darauf zu achten, daß die einzuhaltende Polymerkonzentration und der Zusatz des jeweiligen Lösungsmittels bei jedem System variiert. Eine Anzahl von Phasendiagrammen wurde bereits aufgezeichnet. Wo keine entsprechenden Kurven verfügbar sind, können sie leicht nach

2737745

- 24 -

A3AM13475 DT

48

üblichen Methoden erstellt werden. So ist beispielsweise in "Smolders, van Aartsen und Steenbergen, Kolloid Z. u. Z. Polymere, 243, 14 (1971) ein entsprechendes Verfahren erläutert.

Eine allgemeine Darstellung einer Temperatur/Konzentrationskurve für ein hypothetisches Polymer-Flüssigkeits-System zeigt Fig. 1A. Der Abschnitt γ-δ zeigt die thermo-dynamische Gleichgewichtskurve der flüssig-flüssig Phasentrennung, der Abschnitt α-β die der flüssig-fest-Phasentrennung, welche üblicherweise als Schmelzpunkt despressionskurve eines hypothetischen Flüssigkeits-Polymer-Systems anzusehen ist. Der obere schattierte Bereich stellt eine obere flüssig-flüssig-Unmischbarkeit dar, die in einigen Systemen auftreten kann. Die gestrichelte Linie zeigt die Herabsetzung der Kristallisationstemperatur als Folge der Abkühlung mit einer zur Erreichung der thermodynamischen flüssig-flüssig-Ungleichgewichts-Phasentrennung hinreichenden Geschwindigkeit. Der flache Abschnitt der Kristallisation/Zusammensetzungs-Kurve definiert einen brauchbaren Zusammensetzungsbereich, als Funktion der angewandten Abkühlung, wie im einzelnen noch ausgeführt wird.

So kann man für jede gegebene Abkühlungsgeschwindigkeit die Kristallisationstemperatur gegen den Prozentsatz an Harz oder mischbarer Flüssigkeit auftragen und in dieser Weise die Flüssigkeit/Polymer-Konzentrationsbereiche bestimmen, die zu der gewünschten mikroporösen Struktur bei der gegebenen Abkühlungsgeschwindigkeit führen. Für kristalline Polymere stellt die Bestimmung des brauchbaren Konzentrationsbereiches durch Auftragen der vorerwähnten Kristallisationskurve eine tragbare Alternative zur Erstellung eines Phasendiagramms, wie in Fig. 1 gezeigt, dar. Als Beispiel für das oben Gesagte,

- 25 -

809810/0720

kann auf Fig. 55 verwiesen werden, in der die Abhängigkeit der Temperatur von der Polymer-Flüssigkeits-Konzentration dargestellt ist und zwar die Schmelzkurve bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von  $16^{\circ}\text{C}$  pro Minute und die Kristallisationskurve für Polypropylen und Chinolin über einen weiten Konzentrationsbereich. Wie aus der Kristallisationskurve abgelesen werden kann, liegt für eine Abkühlung von  $16^{\circ}\text{C}$  pro Minute der passende Konzentrationsbereich zwischen 20 bis 70 Prozent Polypropylen.

Fig. 56 ist ein Diagramm, in welchem die Temperatur gegen die Polymer-Flüssigkeits-Zusammensetzung für Polypropylen und N,N-bis-(2-Hydroxyäthyl)-tafgfett-amin aufgetragen für eine obere Kurve zeigt die Schmelzkurve, aufgetragen für eine Heizgeschwindigkeit von  $16^{\circ}\text{C}$  pro Minute. Die unteren Kurven sind Kristallisationskurven, die in absteigender Ordnung für Abkühlgeschwindigkeiten von  $8^{\circ}\text{C}$ ,  $16^{\circ}\text{C}$ ,  $32^{\circ}\text{C}$  und  $64^{\circ}\text{C}$  pro Minute aufgenommen wurden. Die Kurven zeigen zwei konkurrierende Phänomene, welche auftreten, wenn die Abkühlgeschwindigkeit ansteigt. Zunächst, der flache Abschnitt der Kurve lässt erkennen, daß die Kristallisationstemperatur, die über einen breiten Konzentrationsbereich ziemlich stabil ist, mit ansteigender Abkühlgeschwindigkeit absinkt, woraus abzuleiten ist, daß je höher die Abkühlgeschwindigkeit, umso niedriger die jeweilige Kristallisationstemperatur ist.

Das zweite Phänomen, das erkennbar ist, ist die Änderung der Neigung der Kristallisationskurve mit der Änderung der Abkühlgeschwindigkeit. Es erscheint so, als würde der flache Abschnitt der Kristallisationskurven größer, wenn die Abkühlgeschwindigkeit zunimmt. Dementsprechend kann man annehmen, daß man durch Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit den zulässigen Konzentrationsbereich für die erfindungsgemäße Herstellung

2737745

- 26 -

A3AM13475 DT

50

mikroporöser Strukturen erweitern kann. Aus dem oben Gesagten wird deutlich, daß zur Ermittlung des brauchbaren Konzentrationsbereiches für ein gegebenes System, lediglich einige repräsentative Konzentrationen von Polymer/Flüssigkeit hergestellt und dann mit einer gewünschten Geschwindigkeit abgekühlt zu werden brauchen. Nach Auftragen der Kristallisationstemperaturen wird der zulässige Konzentrationsbereich leicht erkennbar.

Fig. 57 ist die Aufzeichnung der Temperatur gegen die Polymer-Flüssigkeits-Konzentration für Polypropylen und Dioctylphthalat. Die obere Kurve ist die Schmelzkurve für das System über einen Konzentrationsbereich und die untere Kurve stellt die Kristallisationsabhängigkeit in demselben Konzentrationsbereich dar. Da die Kristallisationskurve keinen flachen Abschnitt aufweist, innerhalb dessen die Kristallisationstemperatur für einen gewissen Konzentrationsbereich im wesentlichen konstant bleiben würde, kann man annehmen, daß das System Polypropylen/Dioctylphthalat zur Herstellung mikroporöser Strukturen ungeeignet ist - und dies ist in der Tat der Fall.

Zum Beweise für die ausgezeichnete Correlation zwischen der "Phasendiagramm-Methode" zur Bestimmung des brauchbaren Konzentrationsbereiches für Polymere und Flüssigkeiten und die "Kristallisations-Methode" kann auf die Figuren 58 und 59 verwiesen werden. Fig. 58 ist ein Phasendiagramm für das System niedermolekulares Polyäthylen-Diphenyläther, bestimmt nach der üblichen Lichtstreuungs-Technik unter Verwendung eines thermisch kontrollierten Gefäßes. Aus dem Phasendiagramm Fig. 58 ist zu entnehmen, daß  $T_m$  etwa bei  $135^{\circ}\text{C}$  liegt und  $\phi_m$  etwa 7 % Polymer beträgt. Außerdem zeigt sich, daß bei etwa 45 % Polymerkonzentration die Trübungspunkt-Kurve

- 27 -

809810/0720

2737745

- 27 -

A3AM13475 DT

51

die Schmelzpunktsdepressions-Kurve schneidet, was einen zulässigen Konzentrationsbereich von etwa 7 % Polymer bis etwa 45 % Polymer anzeigt.

Man kann den aus Kurve 58 ermittelten Konzentrationsbereich mit dem aus Fig. 59 zu entnehmenden vergleichen: Fig. 59 zeigt die Schmelzkurven desselben Systems bei Aufheizgeschwindigkeiten von 8°C und 16°C pro Minuten und die Kristallisationskurven bei Abkühlgeschwindigkeiten von ebenfalls 8°C und 16°C pro Minute. Aus den Kristallisationskurven kann man ablesen, daß der im wesentlichen flache Abschnitt sich zwischen 10 % bis etwa 42 - 45 % Polymer erstreckt, je nach Abkühlgeschwindigkeit. Somit stimmen die Ergebnisse aus den Kristallisationskurven einerseits und den Trübungspunkt-Phasendiagrammen andererseits erstaunlich gut miteinander überein.

Bei nichtkristallinen Polymeren wird angenommen, daß man die Temperatur/Konzentrations-Abhängigkeit der Glasumwandlungs-temperatur als Alternative zu dem Phasendiagramm entsprechend Fig. 1 benutzen kann. Fig. 60 zeigt die Temperatur/Konzentrationskurve für die Umwandlungstemperaturen 2. Ordnung für das System niedermolekulares Polystyrol, hergestellt von Pennsylvania Industrial Chemical Corporation unter der Bezeichnung "Piccolastic D-125", und 1-Dodecanol in verschiedenen Konzentrationsbereichen.

Aus Fig. 60 ist zu entnehmen, daß von etwa 8 % Polymer bis etwa 50 % Polymer die Umwandlungstemperatur 2. Ordnung für Polystyrol/1-Dodecanol im wesentlichen konstant ist. Es wurde daher angenommen, daß die Konzentrationen im Bereich des im wesentlichen flachen Kurvenabschnittes für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar sein würden, entsprechend den

- 28 -

809810/0720

2737745

- 28 -

A3AM13475 DT

SL

flachen Abschnitten der vorher besprochenen Kristallisationskurven. Hieraus ist ersichtlich, daß als zulässige Alternative zur Bestimmung des Phasendiagramms für nichtkristalline Polymere-Systeme die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen 2. Ordnung angesehen werden kann, und daß man im Bereich des flachen Abschnitts solcher Kurven arbeiten kann.

Für alle oben erläuterten Figuren wurden die Kristallisationstemperaturen mit einem "DSC-Differential-Scanning-Calorimeter" von Perkin-Elmer oder vergleichbaren Einrichtungen ermittelt.

Weitere Einflüsse der Abkühlgeschwindigkeit auf die Durchführung der vorliegenden Erfindung werden weiter unten besprochen.

Nachdem man das gewünschte synthetische thermoplastische Polymere, eine damit verträgliche Flüssigkeit und den potentiell brauchbaren Konzentrationsbereich ausgewählt hat, muß man noch die tatsächlich anzuwendende Konzentration des Polymeren und der Flüssigkeit auswählen. Zusätzlich zur Beurteilung des theoretisch möglichen Konzentrationsbereiches müssen zur Abstimmung der Anteile eines bestimmten Systems andere Überlegungen hinzukommen. Beispielsweise müssen, insofern die Maximalmenge an Flüssigkeit, die verwendet werden kann, davon betroffen wird, die angestrebten Festigkeitseigenschaften berücksichtigt werden; oder genauer gesagt, der Zusatz an verwendeter Flüssigkeit sollte die Erzeugung einer mikroporösen Struktur erlauben, die eine ausreichende "Verarbeitungsfestigkeit" aufweist, damit ein Zusammenfallen der mikroporösen oder zellförmigen Struktur vermieden wird. Andererseits können die Auswahl der maximalen Harzmenge oder Viskositätsbegrenzungen durch eine bestimmte Verarbeitungsvorrichtung den tolerablen maximalen Polymer- oder Harzgehalt diktieren.

809810/0720

- 29 -

COPY

2737745

- 29 -

A3AM13475 DT

55

Weiterhin sollte der Anteil an Polymeren nicht so groß sein, daß es zur Bildung geschlossener Zellen oder anderer mikroporöser Bereiche kommt.

Die relative Menge der Flüssigkeit beeinflußt ebenso in gewissem Umfang die gewünschte effektive Porengröße, d.h. die spezielle Zellen- oder Porengröße, die für den späteren Verwendungszweck gefordert wird. Beispielsweise nimmt die mittlere Poren- bzw. Zellengröße mit steigendem Flüssigkeitsgehalt zu.

Auf jeden Fall kann die Brauchbarkeit einer Flüssigkeit und dessen verfahrensmäßig zulässige Konzentration für ein bestimmtes Polymeres leicht festgestellt werden, wenn man die Flüssigkeit in der oben erläuterten Weise experimentell bestimmt.

Die im Vorstehenden diskutierten Parameter müssen jedoch eingehalten werden. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren Flüssigkeiten verwendet werden; die Brauchbarkeit bestimmter Mischungen kann leicht geprüft werden. Es kann vorkommen, daß eine bestimmte Mischung von Flüssigkeiten brauchbar ist, obwohl eine oder mehrere der Flüssigkeiten unbrauchbar sein können.

Es muß betont werden, daß ein bestimmter Zusatz einer Flüssigkeit häufig diktiert werden kann durch den speziellen Endgebrauch des Produktes. Beispielsweise kann man aus Polyäthylen hoher Dichte und N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)-taulgafft-amin ein brauchbares mikroporöses Produkt herstellen, wenn man 30 bis 90 %, vorzugsweise 30 - 70 % des Amins verwendet. Bei Polyäthylen einer niederen Dichte und demselben Amin kann der Anteil der Flüssigkeit bei 20 - 90 %, vorzugsweise zwischen

- 30 -

809810/0720

COPY

2737745

- 20 -

A3AM13475 DT

S4

20 und 80 % liegen. Im Gegensatz dazu darf bei Verwendung von Diphenyläther als Flüssigkeit der Zusatz zu Polyäthylen einer niederen Dichte nicht mehr als etwa 80 % betragen, wobei eine Maximalmenge von 60 % bevorzugt ist. Wenn man 1-Hexadecan zusammen mit Polyäthylen einer niederen Dichte einsetzt, können die Zusätze bis zu 90 % und mehr betragen. Bei Propylen und dem oben beschriebenen Talgfettamin liegt der Aminzusatz bei etwa 10 bis 90 %, wobei eine Maximalzusatzmenge von etwa 85 % bevorzugt ist. Im System Polystyrol-1-Dodecanol kann die Alkoholkonzentration zwischen 20 und etwa 90 % variieren, vorzugsweise zwischen 30 und 70 %. Bei Verwendung von Styrol-Butadien-Copolymeren (z.B. SBR) kann der Flüssigkeitsanteil zwischen 40 bis 90 % liegen; bei Diphenylamin als Flüssigkeit ist ein Bereich zwischen 50 und 80 % brauchbar. Wenn mikroporöse Strukturen aus dem genannten Amin und einem Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren hergestellt werden sollen, kann der Flüssigkeitsanteil zwischen 30 und 70 % liegen; bei Diphenyläther kann er zwischen 10 und 90 % variieren. Dies gilt ebenso, wenn Dibutylphthalat als Flüssigkeit verwendet wird.

- 31 -

809810/0720

Ausformung der homogenen Flüssigkeit.

Aus der Bildung der Lösung folgt, daß diese dann so verarbeitet werden kann, daß jede gewünschte Form oder Gestalt erzielt wird. Im allgemeinen und abhängig von dem jeweiligen System kann dabei die Dicke des erzeugten Artikels von einem dünnen Film von etwa 1 mil. (ca. 25,4  $\mu$ m) oder weniger bis zu einem relativ dicken Block mit einer Dicke von etwa 2 1/2 Zoll (ca. 63,5 cm) oder sogar mehr variieren. Die Möglichkeit der Formung von Blöcken erlaubt es auf diese Weise, daß das mikroporöse Material in jede gewünschte, auch schwierige, Form gebracht werden kann, die etwa durch Extrusion, Spritzgießen oder durch andere verwandte Techniken erzielbar ist. Die praktischen Erwägungen bei der Bestimmung des Dickenbereichs, der bei einem bestimmten System anwendbar ist, schließen die Geschwindigkeit des Viskositätsaufbaues beim Abkühlen des Systems ein. Im allgemeinen kann die Struktur umso dicker sein, je höher die Viskosität ist. Demgemäß kann die Struktur von jeder beliebigen Dicke sein solange, wie Grobphasentrennung nicht auftritt, d.h. wie nicht zwei unterscheidbare Lagen sichtbar werden.

Es lässt sich feststellen, daß eine vollständige Trennung in zwei bestimmte Schichten eintritt, wenn Flüssig-Flüssig-Phasentrennung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen stattfinden kann. Eine Schicht besteht aus geschmolzenem Polymer, welches noch den lösabaren Anteil an Flüssigkeit enthält, die andere aus der flüssigen Phase, welche den in der Flüssigkeit löslichen Anteil an Polymerem enthält. Diese Bedingung wird durch die binodiale Linie (binodial line) im Phasendiagramm der Figuren 1 und 1a dargestellt. Ersichtlich ist die realisierbare Größe bzw. Dicke der hergestellten Struktur

bestimmt durch die Wärmeleitcharakteristiken der Zusammensetzung; ist das Objekt dick genug und die Wärmeleitung schlecht genug, kann die Abkühlgeschwindigkeit im Innern des Objekts derart langsam vonstatten gehen, daß sich die Lösung thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen annähert, was dann zu einer unterscheidbaren schichtförmigen Phasentrennung, entsprechend dem im vorhergehenden beschriebenen führt.

Erhöhte Dicken können auch durch die Zugabe kleinerer Mengen thixotroper Stoffe erreicht werden. So vergrößert z.B. die Beigabe kommerziell erhältlicher kolloidaler Silikonverbindungen vor dem Abkühlen deutlich den Bereich brauchbarer Dicken ohne jedoch die charakteristische mikroporöse Struktur zu beeinflussen. Die jeweils benötigten oder zweckmäßigen konkreten Mengen können leicht durch Versuch bestimmt werden.

#### Abkühlung der homogenen Lösung

Wie aus den vorhergehenden Ausführungen deutlich wird, muß die Lösung unabhängig von der Art der Weiterverarbeitung (d.h. Gießen in einen Film od.dgl.) abgekühlt werden, um eine Form zu erreichen, die wie ein fester Körper aussieht und sich wie ein solcher verhält. Das entstehende Material sollte genügend Festigkeit und Zusammenhalt aufweisen, so daß es bei der Handhabung nicht krümelt, etwa wenn man es in die Hand nimmt. Eine weitere Möglichkeit, um festzustellen, ob das erhaltene System die gewünschte Struktur hat, besteht in der Anwendung einer Substanz, die zwar Lösungsmittel für die benutzte Flüssigkeit, nicht jedoch für das Polymer ist. Wenn das Material dabei zerfällt, konnte das System die zufordernden Kriterien nicht erfüllen.

Die Abkühlgeschwindigkeit der Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Tatsächlich braucht gewöhnlich keine Kühlung von außen zu erfolgen. So kann es beispielsweise genügen, etwa einen Film durch Gießen des heißen Flüssigkeitssystems auf eine metallische Oberfläche, die auf eine das Verstrecken des Films zulassende Temperatur erhitzt ist, herzustellen; alternativ kann das Formen eines Blocks erfolgen, indem man die heiße Lösung unter üblichen Bedingungen auf eine entsprechende Unterlage gießt.

Die Abkühlgeschwindigkeit muß, wie vorhergehend erwähnt, genügend groß sein, damit Flüssig-Flüssig-Phasentrennung unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen nicht stattfindet. Im Übrigen kann die Abkühlung wesentlichen Einfluß auf die entstehende mikroporöse Struktur haben. Für viele Polymer/Flüssigkeits-Systeme kann, wenn die Abkühlgeschwindigkeit zwar noch genügend langsam, jedoch die vorerwähnten Bedingungen erfüllend, erfolgt, die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung etwa gleichzeitig durch Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen von im wesentlichen gleicher Größe erfolgen. Ist die Abkühlgeschwindigkeit so, daß diese Flüssigkeitströpfchen entstehen, wird das resultierende mikroporöse Polymer die vorhergehend definierte zellförmige Mikrostruktur zeigen, solange alle übrigen erwähnten Bedingungen ebenfalls befriedigt wurden.

Generell wird angenommen, daß die einzigartigen Strukturen des mikroporösen Polymers der vorliegenden Erfindung durch Abkühlen des Flüssigkeitssystems auf eine Temperatur unterhalb der Binodialkurve, wie in Fig. 1 gezeigt, erhalten werden, so daß die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung angeregt wird. In

diesem Stadium beginnen sich Keime oder Zellen zu bilden, die hauptsächlich aus reinem Lösungsmittel bestehen. Wenn die Abkühlgeschwindigkeit so abgestimmt ist, daß die zellförmige Mikrostruktur entsteht, wird vermutlich jeder Keim beim weiteren Anwachsen durch eine mit Polymer angereicherte Zone umgeben, die in dem Maße an Dicke zunimmt, wie ihr Flüssigkeit entzogen wird. Schließlich gleicht diese mit Polymer angereicherte Zone einer Haut oder einem Film, der die anwachsenden Lösungsmitteltröpfchen umschließt. Mit dem Dickerwerden der mit Polymer angereicherten Zone nimmt die Diffusion weiteren Lösungsmittels durch die Haut ab. Entsprechend nimmt auch das Wachstum der Flüssigkeitströpfchen ab, bis es schließlich praktisch aufhört; das Flüssigkeitströpfchen hat seine maximale Größe erreicht. An diesem Punkt ist die Bildung eines neuen Kerns (einer neuen Zelle) wahrscheinlicher als das weitere Wachstum der bereits großen Lösungsmitteltröpfchen. Um diese Art des Wachstums zu erreichen, ist es jedoch notwendig, daß die Kern- oder Keimbildung eher durch spinodale als durch binodale Entmischung (decomposition) angeregt wird.

Die Abkühlung wird also derart durchgeführt, daß im wesentlichen zur selben Zeit eine Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen von im wesentlichen derselben Größe in einer homogenen (continuous) Polymerphase gebildet werden. Findet diese Art der Trennung nicht statt, so kann die zellförmige Struktur nicht entstehen. Erreicht wird sie im allgemeinen durch Anwendung solcher Bedingungen, die das Eintreten des thermodynamischen Gleichgewichts mindestens solange verhindern, bis die Keimbildung bzw. das Tröpfchenwachstum in Gang gesetzt wurde.

Verfahrensmäßig kann dies erzielt werden, indem man das System abkühlen läßt, ohne es einer Durchmischung oder anderen Scher-

kräften zu unterwerfen. Der Zeitparameter kann dort ebenfalls von Bedeutung sein, wo relativ dicke Blöcke geformt werden sollen, da in solchen Fällen schnellere Abkühlung wünschenswert sein kann.

Es gibt generelle Hinweise dafür, daß innerhalb des Bereichs, in dem die Abkühlung zur Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen führt, die Größe der entstehenden Zellen durch die Abkühlgeschwindigkeit in der Weise beeinflußbar ist, daß mit größer werdender Abkühlgeschwindigkeit die Zellen kleiner werden. In diesem Zusammenhang wurde beobachtet, daß ein Anwachsen der Abkühlgeschwindigkeit von etwa  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  offensichtlich zur Auswirkung hat, daß die Zellengröße für ein mikroporöses Polypropylenpolymer auf die Hälfte abnimmt. Entsprechend kann äußerliche Kühlung benutzt werden falls gewünscht, um die endgültige Zellen- und Porengröße zu steuern, wie im weiteren näher beschrieben wird.

Die Art, in der die Zwischenverbindungen oder Poren in der cellularen Struktur gebildet werden, kann nicht vollständig erklärt werden. Es gibt jedoch, ohne daß der Anmelder durch eine besondere Theorie festgelegt zu werden wünscht, verschiedene mögliche Mechanismen, die zur Erläuterung dieses Phänomens dienen können; jedes von ihnen kann mit der hier beschriebenen Vorstellung in Übereinstimmung gebracht werden. Die Bildung der Poren kann etwa durch thermisches Schrumpfen der polymeren Phase beim Abkühlen entstehen, wobei sich die Flüssigkeitströpfchen als inkompressible Kugelchen verhalten, wenn das Lösungsmittel einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten aufweist als das Polymer. Andererseits, und wie bereits angedeutet, enthält selbst

nachdem die Lösungsmitteltröpfchen ihre maximale Größe erreicht haben, die mit dem Polymer angereicherte Phase noch etwas Restlösungsmittel und umgekehrt. Wenn das System sich weiter abkühlt, ist es demgemäß möglich, daß zusätzliche Phasentrennung stattfindet. Das Restlösungsmittel in der polymerreichen Haut kann deshalb hin zu den Lösungsmitteltröpfchen diffundieren und damit zugleich das Volumen der polymerreichen Haut verkleinern und das der Lösungsmitteltröpfchen vergrößern. Vorstellbar ist, daß dies möglicherweise die Polymerhaut schwächt, während das Anwachsen des Volumens der Lösungsmittel- oder Flüssigphase zum Aufbau eines Innendruckes führt, der schließlich genügt, um die Polymerhaut zu durchbrechen und benachbarte Lösungsmitteltröpfchen zu verbinden. Bezogen auf diesen zuletzt beschriebenen Mechanismus kann das Polymer möglicherweise wieder in einen kompakteren Zustand zurückkehren ebenso wie die Restflüssigkeit aus der Polymerhaut herauswandert, beispielsweise durch Kristallisation, wenn ein solches zulassendes Polymer beteiligt ist. Dabei würde die Polymerhaut vermutlich schrumpfen und Defekte oder Löcher haben, die wohl in den Bereichen besonders niedriger Festigkeit zu suchen sind. Diese schwachen Bereiche sind möglicherweise zwischen benachbarten Flüssigkeitströpfchen zu finden, so daß sich die erwähnten Löcher zwischen benachbarten Flüssigkeitströpfchen bilden und zur Verbindung der Lösungsmitteltröpfchen führen würden. Wie dem auch sei, unabhängig vom tatsächlichen Ablauf entstehen die verbindenden Poren, wenn das Verfahren wie beschrieben durchgeführt wurde.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Bildung der Poren kann auf den "Marangoni-Effekt" gegründet werden; dieser ist in "Marangoni, C. Nuovo Cimento (2) 5-6.239 (1871); (3), 3, 97, 193 (1878)

und Marangoni, C., Ann.Phys.Lpc. (1871), 143, 337, beschrieben. Der Marangoni-Effekt sollte das Phänomen erklären, das zu beobachten ist, wenn alkoholische Getränke spontan von den Seiten von Trinkgläsern zurückfließen, insbesondere wenn ein kondensiertes Tröpfchen in die Masse der Flüssigkeit zurückfließt. Die Tröpfchenflüssigkeit dringt zunächst in die Flüssigkeitsmasse ein, dann erfolgt aber ein schnelles Zurückziehen eines Teils der Flüssigkeit zurück in das Tröpfchen. Es könnte vermutet werden, daß ähnliches bei den Flüssigkeitströpfchen abläuft, die sich als Ergebnis der Flüssig-Flüssigphasentrennung bilden. So mag ein Tröpfchen mit einem anderen zusammentreffen und die Flüssigkeit des einen zunächst in die des anderen eindringen, worauf eine schnelle Trennung der beiden Tröpfchen folgt, bei der vielleicht ein Teil der Flüssigkeit zwischen den beiden Tröpfchen, diese verbindend, zurückbleibt und möglicherweise die verbindenden Poren der zellförmigen Struktur bildet. Eine jüngere Diskussion des Marangoni-Effekts findet sich in "Charles & Mason, J. Colloid Sc: 15, 236 bis 267 (1960).

Wenn die Abkühlung der homogenen Lösung mit genügend hoher Geschwindigkeit erfolgt, kann die Flüssig-Flüssigphasentrennung unter Bedingungen erfolgen, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, die Erstarrung des Polymeren aber so schnell erfolgt, daß effektiv keine Bildung von Zellen oder Kernen mit anschließendem Wachstum stattfindet. In einem solchen Fall wird es keine Bildung der Flüssigkeitströpfchen geben, das entstehende mikroporöse Polymer folglich die definierte Zellstruktur nicht aufweisen.

So ist es unter bestimmten Umständen möglich, durch außerordentlich hohe Abkühlgeschwindigkeiten verschiedenartige mikroporöse Strukturen zu erreichen. Beispielsweise ergibt sich die

zellförmige Mikrostruktur, wenn eine Lösung von 75 Teilen eines N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)taulgafftamins und 25 Teile eines Polypropyleins mit Geschwindigkeiten zwischen etwa  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und etwa  $1350^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . abgekühlt wird. Die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten wirken sich dabei hauptsächlich auf die Veränderung der absoluten Zellengröße aus. Wo Abkühlgeschwindigkeiten von etwa  $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  angewandt werden, nehmen die Mikrostrukturen beispielsweise eine feine filigranartige oder gazeartige (lacey) nicht cellulare Form an. Wenn eine Lösung von 60 Teilen N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)taulgafftamin und 40 Teilen Polypropylen in derselben Weise behandelt wird, müssen Abkühlgeschwindigkeiten oberhalb  $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  angewandt werden, ehe die filigranartige nicht zellförmige Struktur erreicht wird.

Um die Auswirkung der Abkühlgeschwindigkeit auf die Zellengröße der zellförmigen Struktur und den Übergang von der zellförmigen Struktur in eine solche, die keine bestimmten Zellen aufweist, zu untersuchen, wurden verschiedene Konzentrationen von Polypropylen und N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)taulgafftamin als homogene Lösung zubereitet. Um die Untersuchung zu vervollständigen, wurde das früher besprochene DSC-2 in Verbindung mit den üblichen Röntgengeräten und einem Rasterelektronenmikroskop benutzt. Da das DSC-2 eine maximale Abkühlgeschwindigkeit von etwa  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$  liefern kann, wurde eine Art Kofler-Bank (thermal gradient bar) benutzt. Diese war eine Messingstange oder -bank, die einen Temperaturgradienten von mehr als  $2000^{\circ}\text{C}$  über ihre Länge von einem Meter aufweisen konnte und die die Möglichkeit zum Anordnen von Proben bot.

Eine Infrarot-Kamera diente dazu, die Temperaturen der Proben zu bestimmen, indem die Kamera zunächst auf eine Schale

focussiert wurde, die auf der der Temperatur von  $110^{\circ}\text{C}$ , gemessen mit einem Thermoelement, am nächsten liegenden Aufnahmestelle der Heizbank plaziert wurde. Die Kamera wurde dann so eingestellt, daß ihre Temperaturanzeige mit der Angabe des Thermoelements übereinstimmte.

Zu jedem einzelnen Fall wurde die Kamera auf den Ort gerichtet, an dem eine Schale mit einer Lösungsprobe abgekühlt werden sollte. Die Schale mit der Probe wurde dann zunächst für 2 min auf die Kofler-Bank gesetzt. Gleichzeitig mit dem Umsetzen der Schale von der Heizbank in das Aufnahmefeld der Kamera wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald die Kamera eine Temperatur der Schale von  $110^{\circ}\text{C}$  anzeigte, wurde die Stoppuhr an gehalten und die benötigte Zeit festgehalten. Sie diente der Ermittlung der jeweiligen Abkühlgeschwindigkeit, die sich somit aus der Zeit, die die Probe zur Abkühlung über einen Temperaturbereich von etwa  $100^{\circ}\text{C}$  benötigte, ergab.

Es wurde gefunden, daß die Möglichkeiten zur Steuerung der Abkühlgeschwindigkeiten nicht wesentlich durch die konkrete Menge des jeweils zu kühlenden Materials beeinflußt wurden. Vielmehr wurde festgestellt, daß das zur Verbesserung der Leitfähigkeit zwischen Schüssel und Heizbank benutzte Silikonöl erheblichen Einfluß auf die Abkühlgeschwindigkeit hatte, wenngleich natürlich schwerere Proben langsamer abkühlten als leichte. So wurden beispielsweise die größten Abkühlgeschwindigkeiten durch Anordnen der Schüssel ohne Silikonöl auf einem Eiswürfel erreicht, die langsamsten Abkühlgeschwindigkeiten ergaben sich bei einer mit einem schweren Überzug aus Silikonöl versehenen Schale, die auf ein Stück Papier gesetzt wurde.

Fünf Polypropylen-Proben wurden hergerichtet, die zwischen 0% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgaffettamin und 80% des genannten Amins enthielten, um mit ihnen den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die sich bildenden Strukturen zu untersuchen. Ungefähr 5 mg jeder zu untersuchenden Probe wurden in einer dicht verschlossenen Schale auf der DSC-2 bei 40°C/min auf eine Endtemperatur gebracht, die 175°C für die Probe mit 20% Polypropylen, 230°C für die Probe mit 40% Polypropylen, 245°C für die Probe mit 60% Polypropylen, 265°C für die Probe mit 80% Polypropylen und 250°C für eine aus 100% Polypropylen bestehende Probe betrug.

Jede der Proben wurde auf die entsprechende Endtemperatur erhitzt und 5 min lang auf dieser gehalten, ehe sie abgekühlt wurde. Nachdem die Proben mit der gewünschten Kühlgeschwindigkeit abgekühlt waren, wurden die Proben nach der Extraktion des N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgaffettamins mit Hilfe von Methanol anschließend analysiert. Die Ergebnisse der Untersuchung bezüglich der Größe der Zellen in den erhaltenen Verbindungen in Micron (µm) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Alle Maße wurden aus den zugehörigen Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestimmt.

Tabelle 1

Abkühlgeschwindigkeit	5°C/min	20°C/min	40°C/min	80°C/min
<b>Zusammensetzung</b>				
0% Amin	keine (1)	keine (1)	keine (1)	keine (1)
20% Amin	0,5 (2)	0,5 (2)	keine (3)	keine (3)
40% Amin	2,5 (4)	2,0 (4)	2,0 (4)	0,7 (5)
60% Amin	4,0	3,0	2,0	1,5 (6)
80% Amin	0,5	4,0	3,0	3,0 (6)

- (1) einige unregelmäßige Löcher sind vorhanden
- (2) Näherungswert der größten Zellengröße
- (3) die Porosität ist möglicherweise zu klein, um gemessen zu werden
- (4) einige kleinere Zellen messen 1/10 der größeren Zellen
- (5) zusätzliche Zellen zeigen sich zu klein zum Ausmessen
- (6) Eine Form einer nicht zellförmigen Struktur

Eine weitere Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit wurde unter Benutzung von Proben mit 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgfettamin auf der Kofler-Bank durchgeführt. Fünf dieser Proben wurden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ausgehend von einer Schmelztemperatur von 210°C abgekühlt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt; die Abmessungen der Zellen sind wieder in Mikron angegeben, zur Feststellung der Daten diente die gleiche Methode wie für Tabelle 1.

Tabelle 2

Zusammen- setzung	Abkühlgeschwindigkeit			
	200°C/min	870°C/min	1350°C/min	1700°C/min
80% Amin	0,5-3	0,5-1,5	1,5-2,5	keine Zellen

Aus den Tabellen 1 und 2 wird ersichtlich, daß mit Anwachsen der Abkühlgeschwindigkeit die Größe der Zellen in dem erhaltenen Material im allgemeinen abnimmt. Weiter wird ersichtlich, daß bezogen auf das Polymer/Flüssigkeits-System, welches aus 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgafftamin besteht, bei einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen etwa 1350°C/min und 1700°C/min im Endprodukt ein Übergang von einer deutlich zellförmigen zu einer nicht zellförmigen bzw. keine Zellen enthaltenden Struktur stattfindet. Ein derartiger Übergang in der entstehenden Struktur stimmt mit der Tatsache überein, daß das Polymer sich im wesentlichen verfestigt, nachdem die Flüssig-Flüssigphasen-Trennung eingeleitet wurde, jedoch ehe die Bildung einer Vielzahl von Flüssigkeitströpfchen stattfinden konnte; dies wurde im vorhergehenden eingehend erläutert.

Zusätzliche fünf Proben einer 40% Polypropylen und 60% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgafftamin enthaltenden Lösung wurden hergestellt und bei Geschwindigkeiten von 690°C/min bis über 7000°C/min aus einer Schmelztemperatur von 235°C in Übereinstimmung mit der im vorhergehenden beschriebenen Verfahrensweise abgekühlt. Es wurde festgestellt, daß für ein solches Verhältnis von Polypropylen und dem genannten Amin der Übergang von der zellförmigen Struktur zur nicht zellförmigen Struktur bei etwa 2000°C/min liegt.

Schließlich wurden drei weitere Proben einer 20% Polypropylen und 80% N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgafftamin enthaltenen Lösung hergestellt und bei Geschwindigkeiten von 20°C, 1900°C und 6500°C/min abgekühlt, um die Auswirkung der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten auf die Kristallinität der entstehenden Strukturen zu untersuchen. Aus den DSC-2-Daten für diese

Proben ergab sich, daß der Kristallinitätsgrad in den drei Proben weitgehend gleich war. Veränderungen in der Abkühlgeschwindigkeit scheinen demnach keinen nennenswerten Einfluß auf den Grad der Kristallinität der entstehenden Strukturen zu haben. Es wurde jedoch festgestellt, daß bei wesentlicher Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit die entstehenden Kristalle wie erwartet unvollständiger (less perfect) ausgebildet waren.

#### Entfernung der Flüssigkeit

Nachdem die homogene Lösung aus Polymer und Flüssigkeit in entsprechender Weise abgekühlt wurde, um eine angemessene Verarbeitungsfestigkeit aufweisendes Material zu erzeugen, kann das mikroporöse Produkt anschließend geformt werden, indem die Flüssigkeit etwa, durch Extrahieren mit einem geeigneten Lösungsmittel für die Flüssigkeit, das jedoch für das verwendete Polymer kein Lösungsmittel sein darf, entfernt wird. Die relative Mischbarkeit mit oder Löslichkeit der Flüssigkeit in dem verwendeten Lösungsmittel hat Einfluß auf den Wirkungsgrad in bezug auf die für die Extraktion benötigte Zeit. Zur Abkürzung der Extraktionszeit kann auch - falls gewünscht - der Extraktions- oder Auslaugungsvorgang bei erhöhter Temperatur, jedoch unterhalb des Erweichungspunktes des Polymers, durchgeführt werden. Illustrierende Beispiele für brauchbare Lösungsmittel schließen Isopropanol, Methyläthylketone, Tetrahydrofuran, Äthanol und Heptan ein.

Die jeweils benötigte Zeit ist unterschiedlich, abhängig von der beteiligten Flüssigkeit, der benutzten Temperatur und dem geforderten Extraktionsgrad. D.h. es kann in manchen Fällen unnötig sein, die in dem System verwendete Flüssigkeit zu 100% zu extrahieren, da kleinere Mengen unschädlich sein können,

wobei die Menge, die geduldet werden kann, vom jeweils vorgesehenen Verwendungszweck abhängt. Die benötigte Zeit kann entsprechend in einem Bereich von weniger als einigen Minuten bis zu mehr als 24 Stunden liegen, abhängig von vielen Faktoren, eingeschlossen die Dicke des jeweiligen Materials.

Die Entfernung der Flüssigkeit kann auch durch andere, bekannte Techniken erfolgen. Verdeutlichende Beispiele hierfür schließen Verdampfung, Sublimieren und Verdrängung ein.

Es ist zusätzlich darauf hinzuweisen, daß bei Benutzung konventioneller Flüssigkeitsextraktionstechniken die zellförmigen mikroporösen Polymerstrukturen der vorliegenden Erfindung ein Flüssigkeitsabgabeverhalten zeigen können, welches sich Null annähert, d.h. die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsabgabe kann, gegebenenfalls nach einer Anfangsphase mit einer hohen Abgabegeschwindigkeit, praktisch konstant werden. In anderen Worten kann die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsabgabe unabhängig sein von der Flüssigkeitsmenge, die bereits entzogen wurde; so kann beispielsweise die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit entzogen wird, nachdem 3/4 der Flüssigkeit aus der Struktur entfernt wurden, angenähert dieselbe sein, als wenn die Struktur halb mit Flüssigkeit gefüllt wäre. Ein Beispiel eines Systems mit einer praktisch konstanten Abgabegeschwindigkeit ist die Extraktion von N,N-bis(2-hydroxyäthyl)taulgfettamin aus Polypropylen mit Isopropanol als Extraktionsmittel. In manchen Fällen kann sich gegebenenfalls zu Beginn eine Anlaufperiode zeigen, ehe die Abgabegeschwindigkeit identifizierbar (identifiable) wird. Wenn der Entzug der Flüssigkeit durch Verdampfung stattfindet, tendiert die Abgabegeschwindigkeit dazu, erster Ordnung zu sein (tends to be first order).

Charakterisierung der Zellstruktur der mikroporösen Polymeren.

Wenn das Abkühlen der Polymer/Flüssigkeit-Lösung so vor sich geht, daß sich die Mehrzahl der Flüssigkeitströpfchen auf eine Weise bildet, wie weiter oben dargetan wurde, und die Flüssigkeit aus ihnen entfernt ist, bildet das erhaltene mikroporöse Produkt eine relativ homogene Zellstruktur, die im Mikrobereich eine Reihe von im wesentlichen kugelförmigen, geschlossenen Mikrozellen enthält, die im wesentlichen gleichmäßig über die ganze Struktur verteilt sind. Nebeneinander liegende Zellen sind über kleinere Poren oder Durchgänge miteinander verbunden. Diese Grundstruktur ist aus den Mikrofotografien der Figuren 4 und 5 ersichtlich. Es ist dabei zu beachten, daß die einzelnen Zellen in der Tat geschlossen sind, auf den Mikrofotografien jedoch offen erscheinen infolge des Bruchs, der bei der Probenvorbereitung für die Aufnahme von Mikrofotografien nicht zu umgehen ist. Im Makrobereich scheint, zumindestens was die kristallinen Polymere betrifft, die Struktur Ebenen aufzuweisen, die den Bruchebenen entlang den Ecken des Kristallwachstums gleichen (s. Figur 2), und sie hat, wie aus Figur 3 zu entnehmen ist, ein korallenartiges Aussehen. Die Zellmikrostruktur weist ferner Analogien zu Zeolith-Tonstrukturen auf, die definierte "Kammer"- und "Pforten"-Regionen aufweisen. Die Zellen entsprechen den größeren Kammerbereichen der Zeolithstrukturen, während die Poren den Pfortenregionen entsprechen.

Im allgemeinen kann bei der Zellstruktur der mittlere Durchmesser der Zellen von etwa 1/2 bis etwa 100 Mikron variieren, wobei etwa 1/2 bis etwa 50 Mikron der bevorzugte Bereich ist, während der mittlere Durchmesser der Poren oder verbindenden Durchgänge im allgemeinen um eine Größenordnung kleiner zu sein scheint. So ist z.B., wenn der Zellendurchmesser einer

mikroporösen Polymerstruktur gemäß der vorliegenden Erfindung etwa 1 Mikron ist, der mittlere Durchmesser der Poren oder verbindenden Durchgänge etwa 0,1 Mikron. Wie bereits weiter oben beschrieben, hängt der Zellendurchmesser und auch der Durchmesser der Poren oder Durchgänge von der Besonderheit des jeweiligen Polymer/Flüssigkeitssystems, der Abkühlungsgeschwindigkeit und der relativen Anteile von Polymer und Flüssigkeit ab. Es ist jedoch, hinsichtlich des Verhältnisses von Zelle zu Pore ein breiter Bereich möglich, beispielsweise von etwa 2 : 1 bis etwa 200 : 1, vorzugsweise von etwa 5 : 1 bis etwa 40 : 1.

Wie auf den verschiedenen Figuren zu sehen ist, kann es vorkommen, daß einige der als Beispiel gegebenen mikroporösen zellenförmigen Polymerprodukte nicht die einheitliche mikrozellulare Struktur aufweisen, die hier beschrieben wurde. Es muß indes berücksichtigt werden, daß diese Struktur manchmal durch zusätzliche Veränderungen verdeckt sein kann, die auf die Verwendung einer besonderen Flüssigkeit oder eines besonderen Polymeren oder auf die speziellen Gewichtsverhältnisse zurückzuführen ist. Dieser Maskierungseffekt kann stellenweise oder überall gegeben sein und von der Bildung kleiner Polymerpartikelchen, die an den Wänden der Zellen hängen, bis zur Bildung größerer blättchenartiger Polymerstrukturen gehen, die auf den Mikrofotografien die Tendenz aufweisen, die Grundstruktur völlig zu verdecken. So hängen, wie aus den Figuren 21 und 25 zu ersehen ist, kleine Polymerkügelchen an den Zellhohlräumen der Struktur. Diese zusätzliche Bildung ist verständlich, wenn man an die oben beschriebene Art und Weise der Kernbildung und des Wachstums denkt. So ist in Systemen mit extrem hohen Lösungsmittel- oder Flüssigkeitsgehalt die maximale Hohlraumgröße meistens verhältnismäßig groß. Das bedeutet außerdem, daß die Zeit, die

benötigt wird, bis der Hohlraum oder das Tröpfchen seine maximale Größe erreicht, ebenfalls zunimmt. Während dieser Zeit besteht die Möglichkeit, daß sich in der Nähe zusätzliche Kerne bilden. Zwei oder mehr Kerne können dann in Kontakt miteinander treten, bevor einer derselben seine maximale Größe erreicht hat. In solchen Fällen hat die resultierende Zellstruktur eine geringere Unversehrtheit und eine etwas geringere Regelmäßigkeit als die Grundstrukturen, die weiter oben beschrieben wurden. Darüber hinaus können, sogar nachdem die Flüssigkeitströpfchen ihre maximale Größe erreicht haben, in Abhängigkeit von dem betreffenden System das Lösungsmittel oder die flüssige Phase immer noch etwas von dem restlichen Polymeren enthalten oder auch umgekehrt. In solchen Fällen kann, wenn das System sich weiter abkühlt, nachträglich eine zusätzliche Phasentrennung auftreten. Wenn sich das restliche Polymere einfach aus der Lösung trennt, können sich Polymerkugeln einer Form bilden, wie sie in den Figuren 21 und 25 gezeigt wird. Andererseits erscheinen die Wände, wenn das Restpolymer auf die Polymerhaut wandert, flockig und unregelmäßig, und bewirken auf diese Weise die blätterartige Struktur. Diese blätterartige Struktur kann z.B. lediglich teilweise die Grundstruktur maskieren, wie es in den Abbildungen 28 und 29 zu sehen ist, sie kann aber auch vollständig die Struktur maskieren, wie es in Figur 6 zu sehen ist.

Die blätterartige Struktur tritt auch häufiger auf bei bestimmten Polymeren. So bewirken die mikroporösen Polyäthylenstrukturen niedriger Dichte, möglicherweise wegen der Löslichkeit oder ähnlichem des Polyäthylen in dem besonderen verwendeten Lösungsmitteln im allgemeinen diese Art von Strukturen. Das kann an Figur 14 beobachtet werden. Wenn das Niveau der verwendeten Flüssigkeit extrem hoch ist, können

ferner diese Strukturen bei Polymeren wie Polypropylen auftreten, die sonst eigentlich die Grundstruktur aufweisen. Dies kann leicht durch Gegenüberstellung der Blättchen-typen-Struktur des mikroporösen Produkts gemäß Figur 6 mit der Grundstruktur gemäß Figur 8 festgestellt werden, in der der Polymergehalt 40 Gew.-% beträgt gegenüber 10 % Polypropylen in der Struktur, die in Figur 6 dargestellt wird.

Für die meisten Anwendungsgebiete wird vorzugsweise ein System verwendet, bei dem sich die Grundzellstruktur bildet. Die relative Homogenität und Regelmäßigkeit dieser Struktur sichert voraussagbare Ergebnisse, wie sie zum Beispiel beim Einsatz für Filtrationszwecke erforderlich sind. Die Blättchentypen-Struktur hingegen ist mehr dort erwünscht, wo relativ große Oberflächenstrukturen erforderlich sind, so z.B. bei Ionenaustausch- oder verschiedenen Absorptionsprozessen.

Wie ebenfalls beobachtet werden kann, besitzen einige der Strukturen schmale Löcher oder Öffnungen in den Wänden der Zellen. Dieses Phänomen ist verständlich, wenn man sich die Art und Weise der Kernbildung und des Wachstums vergegenwärtigt. So ist z.B. in einem Bereich des Systems, in dem bereits einige räumlich benachbarte Flüssigkeitströpfchen ihre Maximalgröße erreicht haben, jedes Tröpfchen von einer polymerreichen Haut umschlossen. Indessen kann in einigen Fällen etwas Lösungsmittel zwischen den umschlossenen Tröpfchen festgehalten werden und seine Wanderung zu den größeren Tröpfchen wegen der Undurchdringbarkeit der Häutchen nicht fortsetzen. Demgemäß kann sich in solchen Fällen ein Flüssigkeitskeim bilden und wachsen, der zu einem kleinen Hohlraum führt, der benachbart zu den größeren Tröpfchen eingebettet

liegt. Nach Extraktion der Flüssigkeit erscheinen die kleineren Tröpfchen als kleine Löcher oder Öffnungen. Das kann an den mikroporösen Strukturen beobachtet werden, die in den Figuren 11 - 12 und 20 dargestellt sind.

Weitere interessante charakteristische Züge der Zellenstruktur gemäß der vorliegenden Erfindung beziehen sich auf das Ausmaß der Oberfläche solcher Strukturen. Der theoretische Flächeninhalt der Oberfläche der mikroporösen Zellstruktur, die aus verbundenen kugelförmigen Hohlräumen mit einem Durchmesser von etwa 5 Mikron besteht, ist etwa 2 bis  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es wurde gefunden, daß mikroporöse Polymere, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind, nicht auf die theoretische Grenze des Flächeninhalts der Oberfläche beschränkt werden müssen. Die Bestimmung des Flächeninhalts der Oberfläche durch die B.E.T.-Methode, beschrieben von Brunauer, S., Emmett, P.H. und Teller, E. in "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" in J. Am. Chem. Soc., 60, 309 - 16 (1938), hat Flächeninhalte der Oberflächen ergeben, die weit über dem theoretischen Modell liegen, das nicht in Beziehung zu den Leerräumen steht, wie in Tabelle III für mikroporöse Polymere gezeigt wird, die aus Polypropylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)taulgatt-aminen gewonnen sind.

Tabelle III

<u>Leerräume</u>	<u>Spezifische Oberfläche</u>
89.7	96.2 $\text{m}^2/\text{g}$
72.7	95.5
60.1	98.0
50.5	99.8
28.9	88.5

Die Oberfläche kann durch sorgfältiges Temperi- der mikro-  
porösen Polymere reduziert werden, ohne daß dabei die Grund-  
struktur angegriffen wird. Mikroporöses Polypropylen, herge-  
stellt mit 75 % Leerraumvolumen unter der Verwendung von  
N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)taulgafft-amin als der flüssigen Komponen-  
ten, wurde extrahiert und bei einer Temperatur getrocknet,  
die Raumtemperatur nicht überschritt, und anschließend  
erwärmte, um die Oberfläche zu verändern. Die anfängliche  
Oberfläche betrug  $96,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nach elf 40-minütigen Erwärmungs-  
perioden bei  $62^\circ\text{C}$  fiel die Oberfläche auf  $66 \text{ m}^2/\text{g}$  ab. Weiteres  
Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  für zusätzliche 66 Stunden setzte die Ober-  
fläche auf  $51,4 \text{ m}^2/\text{g}$  herab. Die Behandlung einer anderen Probe  
bei  $90^\circ\text{C}$  während 52 Stunden setzte die Oberfläche von  $96,9$  auf  
 $33,7 \text{ m}^2/\text{g}$  herab. Die mikroporöse Struktur wurde kaum verändert,  
wie sich durch elektronenrastermikroskopische Untersuchungen  
zeigte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

<u>Behandlung</u>	<u>Oberfläche (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</u>	<u>% Veränderung</u>
Keine	96,9	-
elfmal 40 Min.	66,0	32 %
bei $62^\circ\text{C}$		
mehr als 66 Stunden		
bei $60^\circ\text{C}$	51,4	47 %
52 Stunden bei $90^\circ\text{C}$	33,7	65 %

Offensichtlich ist das Außergewöhnliche der Zellstrukturen  
der vorliegenden Erfindung zu suchen in dem Vorhandensein von

sowohl selbständigen, im wesentlichen kugelförmigen umschlossenen Mikrozellen, die gleichförmig über die Struktur verteilt sind, als auch von selbständigen Poren, die besagte Zellen miteinander verbinden, wobei die Poren einen kleineren Durchmesser aufweisen als die Zellen. Darüber hinaus weisen die Zellen und die verbindenden Poren im wesentlichen keine räumliche Orientierung auf und können somit als isotropisch bezeichnet werden. Somit liegt keine bevorzugte Richtung vor, z.B. für den Fluß einer Flüssigkeit durch die Struktur. Damit hebt sich die Erfindung in besonderer Weise von Materialien gemäß dem Stand der Technik ab, die keine derartige Zellstruktur besitzen. Viele bekannte Systeme besitzen eine nicht klassifizierbare Struktur, denen jegliche definierbare strukturelle Konfiguration fehlt. Es ist deshalb besonders überraschend, daß eine mikroporöse Struktur herstellbar ist, die einen solchen Grad an Gleichförmigkeit besitzt, wodurch sie besonders geeignet für viele Anwendungszwecke wird, bei denen ein Material von hoher Gleichförmigkeit benötigt wird.

Die Zellstruktur kann definiert werden durch das Verhältnis des mittleren Durchmessers der Zellen ("C") zum Durchmesser der Poren ("P"). So kann das Verhältnis C/P, wie weiter oben erörtert, von etwa 2 bis etwa 200 variieren, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 100, insbesondere von etwa 5 bis etwa 40. Solche C/P-Verhältnisse unterscheiden die Zellstrukturen gemäß der vorliegenden Erfindung von allen mikroporösen polymeren Produkten des Standes der Technik. Da es keine bekannten synthetischen thermoplastischen polymeren Strukturen gibt, die selbständige Zellen und Poren besitzen, ist davon auszugehen, daß all die Materialien des Standes der Technik ein Zell/Poren-Verhältnis von 1 besitzen.

Ein anderes Mittel, die Zellstruktur der Erfindung zu charakterisieren, ist der sogenannte Schärfefaktor "S". Der S-Faktor wird durch Analyse einer Quecksilber-Intrusionskurve für die gegebene Struktur bestimmt. Alle Quecksilber-Intrusionsdaten, die in dieser Anmeldung besprochen werden, wurden mit Hilfe eines Mikromeritics Mercury Penetration Porosimeters, Modell 910 series bestimmt. Der S-Wert ist definiert als das Verhältnis des Drucks, bei dem 85 % des Quecksilbers eingedrungen ist, zu dem Druck, bei dem 15 % des Quecksilbers eingedrungen ist. Dieses Verhältnis ist ein direktes Maß für die Variation des Parendurchmessers über die im Innern gelegenen 70 % der Poren für irgendein gegebenes Probestück, da der Parendurchmesser gleich ist 176,8 geteilt durch den Druck, ausgedrückt in p.s.i.

Der S-Wert ist dann ein Verhältnis des Durchmessers der Poren, bei dem 15 % des Quecksilbers eingedrungen ist, zum Durchmesser der Poren, bei dem 85 % des Quecksilbers eingedrungen ist. Der Bereich von 1 bis 15 % und 85 bis 100 % der Quecksilber-Intrusion wird bei der Bestimmung des S-Faktors vernachlässigt. Der Bereich von 0 bis 15 % wird deshalb vernachlässigt, weil das Eindringen innerhalb dieses Bereichs auf Risse oder Brüche zurückgeführt werden kann, die in das Material hereingebracht worden sind infolge von Brüchen, die beim Gefrieren auftreten können, dem das Material vor dem Durchführen des Quecksilber-intrusionstests unterworfen wurde. Der Bereich von 85 bis 100 % wird auch deshalb vernachlässigt, weil die Werte, die in einem solchen Bereich erhalten werden, eher auf das Zusammendrücken der Probe als auf das tatsächliche Eindringen des Quecksilbers in die Poren zurückzuführen sind.

Charakteristisch für den engen Bereich von Porengrößen, die Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen, sind S-Werte im Bereich von etwa 1 bis etwa 30, vorzugsweise von

etwa 2 bis etwa 20, insbesondere von etwa 2 bis etwa 10.

Die mittlere Größe der Zellen der Struktur variiert von etwa 0,5 bis etwa 100 Mikron, vorzugsweise von etwa 1 bis 30 Mikron, insbesondere von etwa 1 bis etwa 2 Mikron. Wie bereits erwähnt, kann die Zellgröße in Abhängigkeit von dem speziellen Kunststoff und der verwendeten verträglichen Flüssigkeit, dem Verhältnis von Polymer zu Flüssigkeit und der Abkühlgeschwindigkeit, mit der bei der Bildung der besonderen mikroporösen Polymeren gearbeitet wird, variieren. Die gleichen Variablen haben ebenfalls einen Einfluß auf die mittlere Größe der Poren in der erhaltenen Struktur, die im allgemeinen zwischen 0,05 bis etwa 10 Mikron, vorzugsweise zwischen etwa 0,1 bis etwa 5 Mikron, insbesondere aber zwischen etwa 0,1 bis etwa 1 Mikron variieren können. Alle Angaben bezüglich der Größe einer Zelle und/oder Pore beziehen sich im Rahmen dieser Erfindung auf den mittleren Durchmesser einer solchen Zelle oder Pore, ausgedrückt in Mikron, falls nicht anders angegeben.

Durch Bestimmung der erwähnten Faktoren, nämlich Zellgröße, Porengröße und S für die zellförmigen mikroporösen Polymeren der vorliegenden Erfindung können die zellförmigen mikroporösen Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung genau definiert werden. Ein besonders nützliches Mittel zur Definition der Polymeren ist der Logarithmus des Verhältnisses Zelle zu Pore ( $\log C/P$ ) und der Logarithmus des Verhältnisses der Schärfefunktion S zur Zellgröße ( $\log S/C$ ). Dementsprechend haben die zellförmigen mikroporösen Polymeren der vorliegenden Erfindung einen  $\log C/P$  von etwa 0,2 bis etwa 2,4 und einen  $\log S/C$  von etwa -1,4 bis 1,0; vorzugsweise haben die Polymeren einen  $\log C/P$  von etwa 0,6 bis etwa 2,2 und einen  $\log S/C$  von etwa -0,6 bis etwa 0,4.

Offensichtlich ist es ein überraschender Effekt der vorliegenden Erfindung, daß sie gestattet isotropische mikroporöse Strukturen aus olefinischen Polymeren und Oxydationspolymeren herzustellen, wobei diese Strukturen Porositäten im Bereich von 0,2 bis 5 Mikron und einem Schärfewert von etwa 1 bis etwa 10 aufweisen. Es ist besonders überraschend, daß diese Strukturen nicht nur in Form von dünnen Filmen, sondern auch in Form von Blöcken und komplizierteren Formkörpern hergestellt werden können.

Allgemeines

Wenn man einen Film oder einen Block beispielsweise durch Gießen auf ein Substrat z.B. auf eine Metallplatte herstellt, weist die Oberfläche der erfindungsgemäßen mikroporösen Polymerstruktur, die in Kontakt mit der Platte steht, eine Oberflächenhaut auf, die nicht zellförmig ist. Die andere Oberfläche hingegen ist in typischer Weise vorwiegend offen. Die Dicke der Haut variiert etwas sowohl in Abhängigkeit von dem besonderen eingesetzten System als auch von den besonderen Verfahrensparametern, die angewendet werden. Meistens ist die Dicke der Haut annähernd gleich der Dicke einer einzelnen Zellwand. In Abhängigkeit von den besonderen Bedingungen sind Hämte möglich, die vollständig undurchlässig gegenüber Flüssigkeiten sind bis zu solchen, die einen gewissen Grad von Flüssigkeitsdurchlässigkeit aufweisen.

Wenn lediglich eine Zellstruktur für die nachfolgende Anwendung erwünscht ist, kann die Oberflächenhaut mittels irgendeiner von mehreren Techniken entfernt werden. So kann z.B. die Haut mittels einer oder mehrerer mechanischer Maßnahmen entfernt werden, wie z.B. durch Abrieb, Durchstoßen der Haut mit Nadeln oder Zerbrechen der Haut durch Überleiten

Nichtzellförmige Strukturen

Die nichtzellförmige Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung, die daher führt, daß man die homogene Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit abkühlt, daß das Polymer im wesentlichen fest wird, bevor sich die meisten Flüssigkeitströpfchen bilden können, kann vor allem im Hinblick auf die enge Porengrößenverteilung des Materials in Verbindung mit der gegebenen Porengröße und der räumlichen Gleichförmigkeit der Struktur gekennzeichnet werden.

Insbesondere können die nichtzellförmigen mikroporösen Polymere durch eine Schärfefunktion S charakterisiert werden, die weiter oben in Bezug auf die Zellstruktur beschrieben wurde. Die S-Werte, welche die nichtzellförmigen Strukturen aufweisen, variieren von etwa 1 bis etwa 30, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 10, insbesondere von etwa 6 bis 9. Wenn die Porengröße des Materials allerdings im Bereich von etwa 0,2 bis 5 Mikron liegt, variiert der S-Wert von etwa 2 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 10. Solche S-Werte für olefinische Polymere und Oxydationspolymere, die eine Mikroporosität von einer solchen Größe aufweisen, sind bis jetzt unbekannt gewesen, mit Ausnahme von Fällen hochorientierter dünner Filme, die durch Verstrecktechniken hergestellt wurden. Wie bereits erwähnt, sind die porösen Polymere der Erfindung im wesentlichen isotrop. Deshalb zeigt ein Schnitt der Polymeren, der durch jede beliebige Raumebene gelegt werden kann, im wesentlichen die gleichen strukturellen Züge.

Die Porengrößen der nichtzellförmigen Strukturen gemäß der vorliegenden Erfindung liegen gewöhnlich im Bereich von etwa 0,05 bis 5 Mikron, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 5 Mikron, insbesondere von 0,2 bis 1 Mikron.

des Films oder einer sonstigen Struktur über Rollen, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Andererseits kann man die Haut auch mittels eines Mikrotoms entfernen.

Die Haut kann auch durch chemische Mittel entfernt werden, z.B. durch einen kurzen Kontakt mit einem geeigneten Lösungsmittel für das Polymer.

Wenn z.B. eine Lösung von Polypropylen in N,N-Bis(2-hydroxy-äthyl)-taulgfett-amin kontinuierlich als ein dünner Film auf ein endloses Förderband aus rostfreiem Stahl gegossen wird, bewirkt das Aufbringen einer kleinen Menge einer lösenden Flüssigkeit auf das Band unmittelbar vor der Zone, wo die Lösung aufgebracht wird, ein Entfernen der Oberfläche, die sich an der Lösung Stahl Berührungsfläche gebildet hat. Brauchbare Flüssigkeiten sind Substanzen wie isoparaffinische Kohlenwasserstoffe, Decan, Decalin, Xylol und Gemische wie Xylol/Isopropanol und Decalin/Isopropanol.

Indessen ist die Gegenwart der Haut für einige Endanwendungen nicht nur kein Nachteil, sondern ein notwendiges Erfordernis. So werden bekanntlich bei Ultrafiltrationen und sonstigen Anwendungen, bei denen Membranen zum Einsatz gelangen, dünne flüssigkeitsundurchlässige Filme verwendet. Demgemäß hat bei solchen Verwendungen der mikroporöse Teil der Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung eine besondere Brauchbarkeit als Träger für die Oberflächenhaut, die bei solchen Anwendungen als Membran funktioniert. Strukturen, die vollständig zellförmig sind, können ebenfalls direkt mittels verschiedener Techniken hergestellt werden, so kann z.B. das Polymer Flüssigkeitssystem in Luft oder ein flüssiges Medium, z.B. Hexan, extrudiert werden.

Die mikroporösen Polymerstrukturen der Erfindung haben, wie

bereits oben erörtert, Zellen- und Porendurchmesser mit einer extrem engen Größenverteilung, die ein Zeichen für die einzigartige Struktur und ihre Homogenität sind. Die enge Größenverteilung der Porendurchmesser, bestimmt mittels Quecksilber-Intrusionsdaten, ist aus den Figuren 30 bis 33 ersichtlich. Die gleiche allgemeine Verteilung wird erhalten, gleichgültig ob die Struktur in Form eines Films (Fig. 30 bis 32) oder eines Blockes (Fig. 33) gebildet wird. Die charakteristische Porengrößenverteilung der mikroporösen Strukturen der Erfindung stehen in ausgesprochenem Kontrast zu den wesentlich breiteren Porengrößenverteilungen von bekannten mikroporösen Polymerprodukten, die durch ältere Verfahren erhalten werden, wie sie z.B. in den US-Patenten 3 310 505 und 3 378 507 offenbart werden, die im einzelnen noch in Verbindung mit den Beispielen erläutert werden.

Für jedes der mikroporösen Polymeren, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, bestimmt die besondere Endverwendung das erforderliche Maß an Leerräumen und Porengrößen. So liegt für Vorfiltrationszwecke die Porengröße im allgemeinen bei 0,5 Mikron, während bei der Ultrafiltration die Porengrößen kleiner als 0,1 Mikron sein sollten.

Bei Einsatzzwecken, bei denen die mikroporöse Struktur als Sammelbehälter für eine anwendungsgemäß wertvolle Flüssigkeit dient, schreiben Festigkeitserwägungen den Betrag der Leerräume vor, wenn kontrolliertes Ablassen der aufgenommenen Flüssigkeit erforderlich ist. In gleicher Weise schreibt in solchen Fällen die gewünschte Geschwindigkeit für das Ablassen der Flüssigkeit die Porengröße vor; kleinere Poren bewirken im allgemeinen kleinere Geschwindigkeiten des Ablassens.

89

2737745

Wo die mikroporösen Strukturen verwendet werden, um ein flüssiges Polymeradditiv, wie z.B. ein Flammenschutzmittel in den festen Zustand umzuwandeln, ist im allgemeinen eine gewisse Mindestfestigkeit erforderlich; gleichfalls mit dieser Mindestfestigkeit wird auch gewünscht, daß man so viel Flüssigkeit wie möglich verwenden kann, da das Polymer lediglich als Aufnahmegeräß oder Träger dient.

Funktionelle Wirkflüssigkeiten enthaltende mikroporöse  
Polymere

Das zuvor Gesagte macht deutlich, daß es im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt, mikroporöse Produkte herzustellen, die eine in ihrer Wirkung nützliche Flüssigkeit wie Polymeradditive (z.B. Flammenschutzmittel) enthalten und sich wie Feststoffe verhalten und wie solche verarbeitet werden können. Zu diesem Zweck wird das entstandene mikroporöse Polymer mit der gewünschten Wirkflüssigkeit versetzt. Dies kann beispielsweise durch bekannte Absorptionsverfahren erreicht werden, wobei die Flüssigkeitsmenge, die aufgenommen wird, im wesentlichen die gleiche ist, wie die Flüssigkeitsmenge, die zunächst zur Herstellung des mikroporösen Polymers gebraucht wurde. Dabei kann jede brauchbare organische Flüssigkeit verwendet werden, sofern es sich bei dieser natürlich nicht um ein Lösungsmittel für das Polymer handelt oder sie auf andere Weise das Polymer bei der Verarbeitungstemperatur angreift oder abbaut. Die mikroporösen Erzeugnisse, die die geeignete Wirkflüssigkeit enthalten, können aus oder unter Verwendung von mikroporösen Polymeren, die entweder die zellenförmige oder die nichtzellenförmige Struktur haben, als Matrize hergestellt werden, in welche die Flüssigkeit eingebracht wird.

In ähnlicher Weise können derartige mikroporöse Produkte beispielsweise auch durch ein Austauschverfahren hergestellt werden. Bei diesem Herstellungsverfahren wird zuerst das Zwischenprodukt für das mikroporöse Polymer hergestellt. Die Flüssigkeit wird dann entweder durch die gewünschte Wirkflüssigkeit oder durch eine Verdrängerzwischenflüssigkeit verdrängt. In beiden Fällen wird die Flüssigkeit, die zur Herstellung des

mikroporösen Polymerzwischenproduktes verwendet wurde, nicht durch Extraktion, sondern durch herkömmliche Druck- oder Vakuumtausch- bzw. Infusionsverfahren entfernt. Dabei kann jede Wirk- oder Verdrängerzwischenflüssigkeit verwendet werden, die auch als Extraktionsflüssigkeit zur Herstellung des mikroporösen Polymers dienen könnte, d.h. die zwar für das Polymer kein Lösungsmittel darstellt, jedoch eine gewisse Lösungs- oder Mischfähigkeit in bezug auf die zu verdrängende Flüssigkeit besitzt. Hieraus folgt, daß geringe Mengen der verdrängten Flüssigkeit oder Flüssigkeiten nach Durchführung des Austauschverfahrens zurückbleiben können. Die Anforderungen an das Endprodukt, die sich aus dem Verwendungszweck ergeben, bestimmen die Höhe des erforderlichen Austauschgrades. So können Restmengen von ca. 1 bis 10 Gewichtsprozent in einigen Fällen zulässig sein. Falls gewünscht, ist es jedoch auch möglich, durch mehrstufige Austauschverfahren und/oder durch die Verwendung von Flüssigkeiten, die durch Verdampfung restlos entfernt werden können, im wesentlichen die gesamte Flüssigkeit bzw. alle Flüssigkeiten restlos zu entfernen; auf diese Weise läßt sich ein Anteil von weniger als ca. 0,03 Gewichtsprozent Restflüssigkeit erreichen. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet wird es im allgemeinen wünschenswert sein, eine Austauschflüssigkeit mit einem Siedepunkt zu verwenden, der von dem der zu verdrängenden Flüssigkeit genügend weit entfernt liegt, um eine anschließende Aufbereitung und Wiederverwendung derselben zu ermöglichen. Aus diesem Grund kann es vorteilhaft sein, eine Austauschzwischenflüssigkeit zu verwenden.

Wie aus den oben aufgeführten Beispielen für zweckmäßige Polymerflüssigkeits-Systeme ebenfalls ersichtlich, ermöglicht eine

weitere Methode zur Herstellung einer polymer funktionellen Wirkflüssigkeit die Verwendung des mikroporösen Polymerzwischenproduktes ohne weitere Verarbeitung, da zahlreiche Wirkflüssigkeiten gefunden wurden, die sich aufgrund ihrer Verträglichkeit mit dem jeweiligen Polymer zur Herstellung des festen mikroporösen Polymerzwischenproduktes eignen. Auf diese Weise können Zwischenprodukte, die sich wie feste Stoffe verhalten, unter Verwendung von Flüssigkeiten direkt hergestellt werden, die sich als Schmiermittel, oberflächenaktive Stoffe, Gleitmittel, Motten-bekämpfungsmittel, Pestizide, Weichmacher, Arzneimittel, Treibstoffzusätze, Poliermittel, Stabilisatoren, Insekten- und Tiervertreibungsmittel, Duftspender, Flammenschutzmittel, Anti-oxidationsmittel, Geruchsvernichtungsmittel, Antibeschlagmittel, Parfums u.dgl. eignen. Mit einem Polyäthylen niedriger Dichte beispielsweise kann ein brauchbares Zwischenprodukt, das ein Schmiermittel oder einen Weichmacher enthält, hergestellt werden, indem entweder ein aliphatischer oder aromatischer Ester mit acht oder mehr Kohlenstoffatomen oder ein nicht aromatischer Kohlenwasserstoff mit neun oder mehr Kohlenstoffatomen verwendet wird. Brauchbare Erzeugnisse, die ein oberflächenaktives und/oder ein Benetzungsmittel enthalten, können aus einem Polyäthylen niedriger Dichte hergestellt werden, indem ein polyäthoxyliertes aliphatisches Amin, welches acht oder mehr Kohlenstoffatome hat, oder ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel verwendet wird. Aus Polypropylen kann ein ein obeflächenaktives Mittel enthaltendes Zwischenprodukt hergestellt werden, indem diäthoxylierte aliphatische Amine, die acht oder mehr Kohlenstoffatome haben, verwendet werden. Polypropylenzwischenprodukte, die Gleitmittel enthalten, können unter Verwendung eines Phenylmethylenpolysiloxans hergestellt

werden, während Gleitmittelzwischenprodukte aus Polyäthylen mit niedriger Dicht durch die Verwendung eines aliphatischen Amins, welches zwölf bis zweiundzwanzig Kohlenstoffatome besitzt, hergestellt werden können. Treibstoffzusatzzwischenprodukte aus Polyäthylen mit niedriger Dichte können unter Verwendung eines aliphatischen Amins, welches acht oder mehr Kohlenstoffatome besitzt, oder eines aliphatischen Dimethyl-tertiären-amins, welches zwölf oder mehr Kohlenstoffatome hat, hergestellt werden. Die tertiären Amine können auch sehr nützliche Zwischenprodukte für Zusätze mit Methylpentenpolymeren darstellen. Zwischenprodukte aus Polyäthylen mit hoher und niedriger Dichte, die einen Stabilisator enthalten, können durch die Verwendung eines Alkylarylphosphits hergestellt werden.

Zwischenprodukte aus Polyäthylen niedriger Dichte mit einem Antibeschlagmittel können durch Verwendung des Glycerinmono- oder - diesters einer langkettigen Fettsäure, die mindestens zehn Kohlenstoffatome hat, hergestellt werden. Zwischenprodukte mit Flammenschutzmitteln können aus Polyäthylen mit hoher und niedriger Dichte, Polypropylen und einer Mischung aus Polypyrenlenoxid und Polystyrol unter Verwendung eines polyhalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffs, der mindestens vier Halogenatome je Molekül besitzt, hergestellt werden. Die geeigneten Stoffe sollten bei der Phasentrennungs-Temperatur natürlich flüssig sein, wie bereits beschrieben. Andere Systeme, die ebenfalls als geeignet gefunden wurden, werden im Zusammenhang mit den später aufgeführten Beispielen näher erläutert.

Weiterhin können in Anwendung der vorliegenden Erfindung für Polypropylen und Polyäthylen hoher und niedriger Dichte gewisse Keton-Gruppen benutzt werden, die sich als besonders

geeignet als Tierbekämpfungsmittel erwiesen haben. Solche Ketone können gesättigte aromatische Ketone, die sieben bis neunzehn Kohlenstoffatome haben, ungesättigte aliphatische Ketone, die sieben bis dreizehn Kohlenstoffatome haben, 4-t-Amylcyclohexanon und 4-t-Butylcyclohexanon einschließen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung noch eingehender beschreiben, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teilmengen- und Prozentangaben gewichtsbezogen.

#### Vorbereitungsverfahren

Die porösen Polymerzwischenprodukte und die mikroporösen Polymere, die in den nachfolgend aufgeführten Beispielen beschrieben sind, wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

#### A. Poröse Polymerzwischenprodukte:

Die porösen Polymerzwischenprodukte wurden hergestellt, indem ein Polymer und eine mit diesem verträgliche Flüssigkeit miteinander vermischt wurden, das Gemisch bis auf eine Temperatur erhitzt wurde, die im allgemeinen nahe oder oberhalb des Erweichungspunktes des Kunststoffes lag, so daß eine homogene Lösung entstand, und die Lösung dann gekühlt wurde, ohne diese irgendwelchen Misch- oder anderen Scherkräften zu unterwerfen, um auf diese Weise eine makroskopisch feste homogene Masse zu erzeugen. Wenn feste Blöcke des Zwischenproduktes hergestellt werden sollten, wurde die homogene Lösung in eine geeignete Form gegossen, die im allgemeinen aus Metall oder Glas bestand,

und wurde dann, wenn nichts anderes angegeben ist, bei Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlgeschwindigkeit bei Raumtemperaturbedingungen hing natürlich von der Probendicke und -zusammensetzung ab, lag aber im allgemeinen in der Größenordnung von ca.  $10^{\circ}\text{C}$  bis ca.  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Die Gußform war im allgemeinen zylindrisch mit einem Durchmesser von ca. 0,75 bis ca. 2,5 Zoll (ca. 19 bis ca. 63,5 mm) und die Lösung wurde im allgemeinen bis zu einer Höhe von ca. 0,25 bis ca. 2,0 Zoll (ca. 6,4 bis ca. 50,8 mm) in die Form eingefüllt. Zur Herstellung von Zwischenprodukten in Filmform wurde die homogene Lösung auf eine geeignete Metallplatte gegossen, deren Temperatur so eingestellt wurde, daß sich die Lösung zu einem dünnen Film ausbreiten konnte. Die Metallplatte wurde dann in Kontakt mit einem Trockeneisbad gebracht, um den Film schnell unterhalb seines Schmelzpunktes abzukühlen.

B. Poröse Polymere:

Das mikroporöse Polymer wurde hergestellt, indem die mit dem Polymer verträgliche Flüssigkeit, die zur Herstellung des porösen Polymerzwischenproduktes benutzt worden war, extrahiert wurde, und zwar im allgemeinen durch wiederholtes Waschen des Zwischenproduktes in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Isopropanol oder Methyläthylketon, und dann die feste mikroporöse Masse getrocknet wurde.

Beispiele

Die folgenden Beispiele und Tabellen beschreiben einige der verschiedenen Kombinationen von Polymeren und den mit ihnen verträglichen Flüssigkeiten, die zur Herstellung poröser

Polymerzwischenprodukte gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, welche sich von den bereits bekannten mikroporösen Produkten unterscheiden. Von allen beispielshalber aufgeführten Kombinationen wurden feste Blöcke und, sofern dies in der Tabelle vermerkt ist, auch dünne Filme des Zwischenproduktes unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt. Wie in den folgenden Tabellen angegeben, wurden viele der Zwischenproduktzusammensetzungen zur Herstellung der mikroporösen Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet, indem ein geeignetes Lösungsmittel zum Extrahieren der mit dem Polymer verträglichen Flüssigkeit aus dem Zwischenprodukt benutzt wurde und anschließend dieses Lösungsmittel durch Ausdampfen entfernt wurde.

Viele der mit den Polymeren verträglichen Flüssigkeiten, die in den folgenden Beispielen beschrieben sind, sind, wie in den Tabellen angegeben, funktionelle Wirkflüssigkeiten, die nicht nur als mit den Polymeren verträgliche Flüssigkeiten nützlich sind, sondern auch als Entflammungshemmer, Gleitmittel u.dgl. dienen. Aus diesem Grunde sind die Zwischenproduktzusammensetzungen, die mit derartigen funktionellen Wirkflüssigkeiten hergestellt werden sowohl als feste Polymeradditive u.dgl. geeignet als auch als Zwischenprodukte zur Herstellung der porösen Polymere. Die funktionellen Wirkflüssigkeiten, die in den folgenden Beispielen aufgeführt werden, sind als solche durch ein oder mehrere der folgenden Symbole in der Spalte "Typ der wirksamen Flüssigkeit" gekennzeichnet:  
AF (Antibeschlagmittel); AO (Antioxidationsmittel); AR (TiervertreibungsmitTEL); FA (Treibstoffzusatz); FG (Duftspender); PR (Flammschutzmittel); IR (Insektenbekämpfungsmittel);

L (Schmiermittel); M (Arzneimittel); MR (Mottenbekämpfungsmittel); OM (Geruchsverbesserungsmittel); P (Weichmacher); PA (Poliermittel); PE (Pestizid); PF (Parfum); S (Gleitmittel); SF (oberflächenaktiver Stoff) und ST (Stabilisator).

Beispiele 1 bis 27

Die Beispiele 1 bis einschließlich 27 in Tabelle V betreffen die Herstellung homogener poröser Polymerzwischenprodukte in Gestalt zylindrischer Blöcke mit einem Radius von ca. 1,25 Zoll (ca. 31,8 mm) und einer Höhe von ca. 2 Zoll (ca. 50,8 mm) aus Polyäthylen mit einer hohen Dichte ("HDPE") und die mit diesen verträglichen Flüssigkeiten, die sich bei Anwendung des Standardherstellungsverfahrens als geeignet erwiesen. Das Polyäthylen mit einer hohen Dichte war von Allied Chemical unter der Bezeichnung Plaskon AA 55-003, geliefert worden, und hatte einen Schmelzindex von 0,3 g/10 min und eine Dichte von 0,954 g/cm<sup>3</sup>. Viele der beispielshalber aufgeführten Zwischenprodukte wurden nach der Extraktionsmethode behandelt, um auf diese Weise zu porösen Polymeren zu gelangen, wie in der Tabelle angegeben.

Die Einzelheiten der Herstellung und die Art der aufgeführten geeigneten funktionellen Wirkflüssigkeiten sind in Tabelle V angegeben:

Tabelle V

2737745

HDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	t Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Gesättigte aliphatische Säuren</u>				
1	Dekansäure <sup>+</sup>	75	230	---
<u>Primäre gesättigte Alkohole</u>				
2	Decylalkohol <sup>+</sup>	75	220	PF
3	1-Dodekanol	75	220	---
<u>Sekundäre Alkohole</u>				
4	2-Undekanol <sup>+</sup>	75	220	---
5	6-Undekanol <sup>+</sup>	75	230	---
<u>Aromatische Amine</u>				
6	N,N-Diäthylanilin <sup>+</sup>	75	230	---
<u>Diester</u>				
7	Dibutylsebazat <sup>+</sup>	70	220	L, P
8	Dihexylsebazat <sup>+</sup>	70	220	L, P
<u>Ather</u>				
9	Diphenyläther	75	220	PF
10	Benzyläther <sup>+</sup>	70	220	PF
<u>Halogenierte Verbindungen</u>				
11	Hexabrombenzol	70	250	FR
12	Hexabromdiphenyl	75	200	FR
13	Hexabromcyclodekan	70	250	FR
14	Hexachlorcyclopentadien	70	200	FR

Tabelle V (Fortsetzung)

2737745

HDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
15	Octabromdiphenyl  <u>Kohlenwasserstoffe mit endständiger Doppel- bindung</u>	70	280	FR
16	1-Hexadecen <sup>+</sup>	75	220	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

2737745

Tabelle V (Fortsetzung)

HDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aromatische Kohlen-</u> <u>wasserstoffe</u>				
17	Diphenylmethan <sup>+</sup>	75	220	OM
18	Naphthalin <sup>+</sup>	70	230	MR
<u>Aromatische Ketone</u>				
19	Acetophenon	75	200	PF
<u>Aromatische Ester</u>				
20	Butylbenzoat <sup>+</sup>	75	220	L,P
<u>Verschiedenes</u>				
21	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)- Talgfettamin (1)	70	250	---
22	Dodecylamin	75	220	---
23	N-hydriertes Talgfett-di- 50 äthanolamin	50	240	SP
24	Firemaster BP-6 (2)	75	200	---
25	Phosclere P 315C <sup>+</sup> (3)	75	220	ST
26	Chinolin	70	240	M
27	Dikokosamin (4)	75	220	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde ein beständiges antistatisches Mittel verwendet,  
das die folgenden Eigenschaften hat:

Siedepunkt bei 1 mm Hg, 215-220 °C; spez.Gewicht bei 32,2 °C  
(90 °F), 0,896; Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU)  
bei 32,2 °C (90 °F), 476.

809810/0720

- 70 -

- 70 -

94

A3AM13475

2737745

(2) Warenzeichen der "Michigan Chemical Corp." für ihr Hexabromdiphenyl; es wurde ein flammhemmendes Mittel mit folgenden Eigenschaften verwendet: Erweichungspunkt 72 °C; Dichte bei 25 °C, 2,57 g/ml; Viskosität cps. 260-360 (Brookfield-Spindel Nr. 3 bei 110 °C).

- 71 -

809810/0720

Tabelle VI

Beisp. Nr.		Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Gesättigte aliphatische Säuren</u>					
28		Caprylsäure <sup>+</sup>	70	210	---
29		Dekansäure <sup>+</sup>	70	190	---
30		Hexansäure <sup>+</sup>	70	190	---
31		Laurinsäure <sup>+</sup>	70	220	---
32		Myristinsäure <sup>+</sup>	70	189	---
33		Palmitinsäure <sup>+</sup>	70	186	---
34		Stearinsäure <sup>+</sup>	70	222	---
35		Undekansäure <sup>+</sup>	70	203	---
<u>Ungesättigte aliphati- sche Säuren</u>					
36		Erukasäure (2) <sup>+</sup>	70	219	---
37		Ölsäure <sup>+</sup>	70	214	PA
<u>Aromatische Säuren</u>					
38		Phenylstearinsäure <sup>+</sup>	70	214	---
39		Xylyl-behensäure <sup>+</sup>	70	180	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde Union Carbide Company's "Bakelite" Polyäthylen mit folgenden Eigenschaften verwendet: Dichte 0,922 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzindex, 21 g/10 min.

(2) Das ist eine Säure mit einer Dichte von 0,8602 g/cm<sup>3</sup> und einem Schmelzpunkt von 33-34 °C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitsotyp und Flüssigkeit	• Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Verschiedene Säuren</u>				
40	Acintol FA2 (Tallölsäuren) (1) +	70	204	---
41	Olefinsäure L-6 +	70	206	---
42	Olefinsäure L-9 +	70	186	---
43	Olefinsäure L-11 +	70	203	---
44	Harzsäure + (Rosinsäure)	70	263	---
45	Tolylstearinsäure	70	183	---
<u>Primäre gesättigte Alkohole</u>				
46	Cetylalkohol +	70	176	---
47	Decylalkohol +	70	220	PF
48	1-Dodekanol +	75	200	---
49	1-Heptadekanol +	70	168	---
50	Nonylalkohol +	70	174	PF
51	1-Octanol +	70	178	---
52	Oleylalkohol +	70	206	FA
53	Tridecylalkohol	70	240	---
54	1-Undekanol +	70	184	---
55	Undecylenylalkohol +	70	199	---
<u>Sekundäre Alkohole</u>				
56	Dinonylcarbinol +	70	201	PF

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
57	Diundecylcarbinol <sup>+</sup>	70	226	---
58	2-Octanol	70	174	---
59	2-Undekanol <sup>+</sup>	70	205	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Warenzeichen der Arizona Chemical Company für eine Mischung

von Fettsäuren. Die Zusammensetzung und physikalischen  
Eigenschaften sind:

Fettsäurenzusammensetzung 98,2 % Gesamtmenge;

Linolsäure, nichtkonjugiert 6 %;

Ölsäure 47 % gesättigte Fettsäuren 3 %;

andere Fettsäuren 8 %;

spez. Gewicht 25/25 °C, 0,898;

Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 38 °C

(100 °F) 94.

Tabelle VI (Fortsetzung)

2737745

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aromatische Alkohole</u>				
60	1-Phenyläthanol <sup>+</sup>	70	184	PF
61	1-Phenyl-1-pentanol	70	196	---
62	Phenyl-stearyl-alkohol <sup>+</sup>	70	206	---
63	Nonylphenol <sup>+</sup>	70	220	SF,PE
<u>Cyclische Alkohole</u>				
64	4-t-Butyl-cyclohexanol <sup>+</sup>	70	190	PE
65	Menthol <sup>+</sup>	70	206	PF
<u>Andere OH-enthaltende Verbindungen</u>				
66	Neodol-25(1) <sup>+</sup>	70	180	---
67	Polyoxyäthylenäther von Oleylalkohol(2)	70	268	SF
68	Polypropylenglykol- 425 <sup>+(3)</sup>	70	---	SF
<u>Aldehyde</u>				
69	Salizylaldehyd	70	188	PF

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Warenzeichen der Shell Chemical Company für ihren synthetischen Fettalkohol mit 12-15 Kohlenstoffatomen.

(2) Es wurde Volpo 3, oberflächenaktives Mittel von Croda, Inc. mit folgenden Eigenschaften verwendet:

Säurezahl, max. 2,0; Trübungspunkt, 1 % wässrige Lösung,

unlöslich; HLB-Wert, berechnet, 6,6; Jodzahl, Wijs, 57-62;  
pH einer 3 %-igen wässrigen Lösung, 6-7; Hydroxylzahl, 135-  
150.

(3) Warenzeichen der Union Carbide Company für ihr Glykol mit  
folgenden Eigenschaften:

scheinbares spez. Gewicht, bei 20 °C, 1,009; Hydroxylzahl  
mg KOH/g 265; Säurezahl, mg KOH pro g/Probe, max. 0,2;  
pH bei 25 °C in 10:6 Isopropanol/Wasser-Lösung 4,5-6,5.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Primäre Amine</u>				
70	Dimethyl-dodecylamin	70	200	FA
71	Hexadecylamin <sup>+</sup>	70	207	FA
72	Octylamin <sup>+</sup>	70	172	FA
73	Tetradecylamin <sup>+</sup>	70	186	FA
<u>Sekundäre Amine</u>				
74	Bis(1-äthyl-3-methyl- pentyl)-amin <sup>+</sup>	70	190	---
<u>Tertiäre Amine</u>				
75	N,N-Dimethylsoja-amin <sup>+</sup>	70	198	FA
76	N,N-Dimethyltaulgett- amin <sup>+</sup> (2)	70	209	FA
<u>Äthoxylierte Amine</u>				
77	N-Staryl-diäthanolamin	75	210	SF,AF
<u>Aromatische Amine</u>				
78	Aminodiphenylmethan	70	236	---
79	N-sec-Butylanilin	70	196	---
80	N,N-Diäthylanilin <sup>+</sup>	70	---	---
81	N,N-Dimethylanilin <sup>+</sup>	70	169	---
82	Diphenylamin	70	186	AO,PE
83	Dodecylanilin <sup>+</sup>	70	204	---
84	Phenylstearylamin <sup>+</sup>	70	205	---
85	N-Äthyl-o-toluidin <sup>+</sup>	70	182	---
86	P-Toluidin <sup>+</sup>	70	184	---

- 77 -  
- 101 -

A3AM13475  
2737745

\* Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde ein tertiäres Amin mit folgenden Eigenschaften verwendet:

Trübungspunkt, °F, ASTM, = 37,8 °C;

Spezifisches Gewicht bei 25/4 °C, 0,813;

Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 25 °C, 59,3.

(2) Es wurde ein tertiäres Amin mit folgenden Eigenschaften verwendet:

Schmelzbereich, -2 bis +5 °C (28 bis 41 °F);

Trübungspunkt, 15,6 °C (60 °F);

spezifisches Gewicht, 25/4 °C, 0,803;

Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU) bei 25 °C, 47.

- 78 -

809810/0720

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Diamine</u>				
87	1,8-Diamino-p-menthan	70	188	---
88	N-Erucyl-1,3-propan- diamin <sup>+</sup>	70	220	---
<u>Verschiedene Amine</u>				
89	Verzweigtes Tetramin L-PS (1) <sup>+</sup>	70	242	---
90	Cyclododecylamin <sup>+</sup>	70	159	---
<u>Amide</u>				
91	Kokosamid <sup>+</sup> (2)	70	245	---
92	N,N-Diäthyltoluamid	70	262	IR
93	Erucamid <sup>+</sup> (3)	70	250	L,P
94	hydriertes Talgfettamid <sup>+</sup>	70	250	L,P
95	Octadecylamid (4)	70	260	L,P
96	N-Trimethylolpropan- stearinsäure-amid	70	255	L,P
<u>Aliphatische gesättigte Ester</u>				
97	Athyllaurat <sup>+</sup>	70	175	---
98	Athylpalmitat <sup>+</sup>	70	171	---
99	Isobutylstearat <sup>+</sup>	70	194	L
100	Isopropylmyristat <sup>+</sup>	70	192	---
101	Isopropylpalmitat <sup>+</sup>	70	285	---

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	• Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
102	Methylcaprylat	70	182	---
103	Methylstearat <sup>+</sup>	70	195	---
104	Tridecylstearat	70	202	L

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) N-Phenylstearo-1,5,9,13-azatriidekan.

(2) Es wurde ein aliphatisches Amid mit folgenden Eigenschaften verwendet: Aussehen, Schuppen; Flammpunkt etwa 174 °C; Brennpunkt etwa 185 °C;

(3) Es wurde ein Amid mit den folgenden Eigenschaften verwendet: spezifisches Gewicht 0,88; Schmelzpunkt 99-109 °C; Flammpunkt 225 °C.

(4) Es wurde ein Octadecylamid mit folgenden Eigenschaften verwendet: Aussehen, Schuppen; Flammpunkt etwa 225 °C Brennpunkt etwa 250 °C.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aliphatische ungesättigte Ester</u>				
105	Butyloleat <sup>+</sup>	70	196	L
106	Butylundecylenat <sup>+</sup>	70	205	---
107	Stearylacrylat <sup>+</sup>	70	205	---
<u>Alkoxy-Ester</u>				
108	Butoxyäthyl-oleat <sup>+</sup>	70	200	---
109	Butoxyäthyl-stearat <sup>+</sup>	70	205	---
<u>Aromatische Ester</u>				
110	Benzylacetat	70	198	---
111	Benzylbenzoat <sup>+</sup>	70	242	L,P
112	Butylbenzoat <sup>+</sup>	70	178	L,P
113	Aethylbenzoat <sup>+</sup>	70	200	L,P
114	Isobutylphenylstearat <sup>+</sup>	70	178	L,P
115	Methylbenzoat <sup>+</sup>	70	170	L,P
116	Methylsalicylat <sup>+</sup>	70	200	L,P,PF
117	Phenyllaurat <sup>+</sup>	70	205	L,P
118	Phenylsalicylat <sup>+</sup>	70	211	L,P,M,F
119	Tridecylphenylstearat <sup>+</sup>	70	215	L,P
120	Vinylphenylstearat <sup>+</sup>	70	225	L,P
<u>Diester</u>				
121	Dibutylphthalat <sup>+</sup>	70	290	L,P

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
122	Dibutyl-sebacat <sup>+</sup>	70	238	L,P
123	Dicapryl-adipat	70	204	L,P
124	Dicapryl-phthalat	70	204	---
125	Dicapryl-sebacat	70	206	L,P
126	Diäthylphthalat <sup>+</sup>	70	280	IR
127	Dihexylsebacat	70	226	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Diester (Fortsetzung)</u>				
128	Dimethylphenylen- distearat <sup>+</sup>	70	208	---
129	Dioctylmaleat	70	220	---
130	Di-iso-octyl-phthalat	70	212	---
131	Di-iso-octyl-sebacat	70	238	---
<u>Ester-Polyäthylenglykol</u>				
132	PEG 400 Diphenylstearat	70	326	---
<u>Polyhydroxyl-Ester</u>				
133	Castoröl	70	270	---
134	Glyzerin-dioleat <sup>+</sup> (1)	70	230	AF
135	Glyzerin-distearat <sup>+</sup> (2)	70	201	AF
136	Glyzerin-monooleat <sup>+</sup> (3)	70	232	AF
137	Glyzerin-monophenyl- stearat	70	268	---
138	Glyzerin-monostearat <sup>+</sup> (4)	70	211	AF
139	Trimethylolpropan- monophenylstearat	70	260	---
<u>Äther</u>				
140	Dibenzyläther <sup>+</sup>	70	189	PF
141	Diphenyläther <sup>+</sup>	75	200	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

107

2737745

(1) Es wurde ein Glyzerinester mit den folgenden Eigenschaften

verwendet: Flammpunkt, COC 271 °C (520 °F);

Erstarrungspunkt: 0 °C; Viskosität bei 25 °C, 90 cp;

spezifisches Gewicht bei 25/20 °C, 0,923-0,929.

(2) Ein fester Stoff mit einem Schmelzpunkt von 29,1 °C.

(3) Es wurde ein Glyzerinester mit den folgenden Eigenschaften

verwendet: spezifisches Gewicht 0,94-0,953; Flammpunkt,

COC, 230 °C (435 °F). Erstarrungspunkt 20 °C; Viskosität

bei 25 °C, 204 cp.

(4) Es wurde ein Glyzerinester mit folgenden Eigenschaften

verwendet: Form bei 25 °C, Schuppen; Flammpunkt, COC, 210 °C

(410 °F); Schmelzpunkt, 56,5-58,5 °C.

Tabelle VI (Fortssetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Halogenierte Äther</u>				
142	4-Bromdiphenyläther <sup>+</sup>	70	180	FR
143	FR 300 BA (1)	70	314	FR
144	Hexachlorcyclopentadien <sup>+</sup>	70	196	PR,FR
145	Octabromodiphenyl <sup>+</sup>	70	290	FR
<u>Kohlenwasserstoff mit endständiger Doppel- bindung</u>				
146	1-Nonen <sup>+</sup>	70	174	L
<u>Kohlenwasserstoff mit nicht endständiger Doppel- bindung</u>				
147	3-Eicosen <sup>+</sup>	70	204	---
148	2-Heptadecen <sup>+</sup>	70	222	---
149	2-Nonadecen <sup>+</sup>	70	214	---
150	9-Nonadecen <sup>+</sup>	70	199	---
151	2-Nonen <sup>+</sup>	70	144	L
152	2-Undecen	70	196	---
<u>Aromatische Kohlenwasser- stoffe</u>				
153	Diphenylmethan	75	200	PF
154	<u>trans</u> -Stilben <sup>+</sup>	70	218	---
155	Triphenylmethan	70	225	---

103

Tabelle VI (Fortsetzung)

2737745

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	↓ Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aliphatische Ketone</u>				
156	Dinonylketon <sup>+</sup>	70	206	---
157	Distearylketon <sup>+</sup>	70	238	---
158	2-Heptadekanon <sup>+</sup>	70	205	---
159	8-Heptadekanon <sup>+</sup>	70	183	---
160	2-Heptanon <sup>+</sup>	70	152	---
161	Methylheptadecylketon <sup>+</sup>	70	225	---
162	Methylnonyl-keton <sup>+</sup>	70	170	AR

+

Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Warenzeichen der Dow Chemical Corp. für ihr Decabromdiphenyl-

oxid als feuerhemmendes Mittel. Es wurde ein Präparat mit

folgenden Eigenschaften verwendet:

81-83 % Brom; Schmelzpunkt, min. 285 °C; Zersetzungstemperatur, DTA, 425 °C.

2737745

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aliphatische Ketone</u>				
163	Methylpentadecylketon <sup>+</sup>	70	210	AR
164	Methylundecylketon	70	205	---
165	2-Nonadecanon	70	214	---
166	10-Nonadecanon	70	194	---
167	8-Pentadecanon <sup>+</sup>	70	178	---
168	11-Pentadecanon <sup>+</sup>	70	262	---
169	2-Tridecanon <sup>+</sup>	70	168	---
170	6-Tridecanon <sup>+</sup>	70	205	---
171	6-Undecanon <sup>+</sup>	70	188	---
<u>Aromatische Ketone</u>				
172	Acetophenon <sup>+</sup>	70	190	PF
173	Benzophenon	70	245	PF
<u>Verschiedene Ketone</u>				
174	9-Xanthon <sup>+</sup>	70	220	PE
<u>Phosphorverbindungen</u>				
175	Trixylenylphosphat <sup>+</sup>	70	304	FR
<u>Verschiedenes</u>				
176	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)- talgfettamin	70	210	---
177	Badölaroma Nr. 5864 K	70	183	FG
178	EC-53 Styrolisiertes Nonylphenol (1)	70	191	AO

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
179	Mineralöl	50	200	L
180	Muget hyacinth	70	178	PG
181	Phosclere P 315C +	70	200	---

+ Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Warenzeichen der Akzo Chemie NV, für ihr sterisch gehindertes  
styrolisiertes Phenol.

Tabelle VI (Fortsetzung)

LDPE

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionalen Flüssigkeit
182	Phosclere P 576 (1) <sup>+</sup>	70	210	AO
183	Chinaldin	70	173	---
184	Chinolin <sup>+</sup>	70	230	---
185	Terpineol Prime No. 1	70	194	M,PF
186	Firemaster BP-6	75	200	FR
187	Benzylalkohol/1-Hepta- decanol (50/50)	70	204	---
188	Benzylalkohol/1-Hepta- decanol (75/25)	70	194	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Sterisch gehindertes styrolisiertes Phenol der Akzo Chemie NV.

143

2737745

Mikrophotographien der porösen Polymeren der Beispiele 38 und 122 werden in Abb. 28 bzw. 29 gezeigt. Die Mikrophotographien zeigen bei 2000-facher Vergrößerung die zellförmige Struktur mit einer ausgeprägten Menge an "Baumbewachsung" gleichmäßig verteilt durch die Proben.

Beispiele 189 bis 193

Beispiele 190 bis 194 in Tabelle VII erläutern die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten durch Eingießen der Lösung in eine Glasschale, um zylindrische Blöcke mit einem Radius von etwa 4,4 cm und einer Höhe von etwa 0,6 cm zu bilden. Ausgenommen davon (wo angezeigt) die "Noryl"-Polymeren und die verträglichen Flüssigkeiten, die als brauchbar gefunden wurden, bei denen das Standardherstellungsverfahren angewandt wurde. In den angegebenen Beispielen wurde das mikroporöse Polymere ebenso dargestellt.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionellen brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle VII wiedergegeben.

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aromatische Amide</u>				
189	Diphenylamin	75	195	PE, AO
<u>Diester</u>				
190	Dibutylphthalat	75	210	L
<u>Halogenierter Kohlen- wasserstoff</u>				
191	Hexabromodiphenyl (2)	70	315	FR
<u>Verschiedenes</u>				
192	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)- talgfettamin	75	250	---
193	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)- talgfettamin	90	300	---

(1) Es wurde "Noryl", eine Mischung von Polyphenylenoxid-Kondensationspolymerem mit Polystyrol mit folgenden Eigenschaften verwendet: Spezifisches Gewicht bei 22,8 °C (73 °F), 1,06; Reißfestigkeit bei 22,8 °C (73 °F) 674,8 kg/cm<sup>2</sup> (9,600 psi); Bruchdehnung bei 22,8 °C (73 °F), 60 %; Dehnungsmodul bei 22,8 °C (73 °F) 28 116 kg/cm<sup>2</sup> (psi 335,000) nad Rockwell-Härte R 119.

(2) Die "Noryl"-mikroporösen Polymere, hergestellt mit Hexabrombiphenyl und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-talgfettamin wurden zu Höhen von 1,3 cm gegossen.

Eine Mikrophotographie des mikroporösen Polymeren von Beispiel 192 wird in Abb. 25 gezeigt. Die Mikrophotographie zeigt bei 2500-facher Vergrößerung die mikrozellenartige Struktur mit kugelförmigen Harzablagerungen an den Wänden der Zellen.

Beispiele 194 bis 236

Beispiele 194 bis 236 in Tabelle VIII erläutern die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in Form von zylindrischen Blöcken mit einem Radius von ungefähr 3,2 cm und einer Höhe von ungefähr 1,3 cm aus Polypropylen ("PP") und die verträglichen Flüssigkeiten, die für brauchbar zur Verwendung des Standard-Herstellungsverfahrens gefunden wurden. Zusätzlich wurden in den angegebenen Beispielen Blöcke von etwa 15 cm Höhe und/oder dünne Filme hergestellt. Außerdem wurde, wie angegeben, das mikroporöse Polymere hergestellt.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionell brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle VIII wiedergegeben:

Tabelle VIII

2737745

PP

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Ungesättigte Säure</u>				
194	10-Undekansäure <sup>+</sup>	70	260	M
<u>Alkohole</u>				
195	2-Benzylamino-1-propanol	70	260	---
196	Ionol CP <sup>+</sup>	70	160	AO
197	3-Phenyl-1-Propanol	75	230	---
198	Salizylaldehyd	70	185	PF
<u>Amide</u>				
199	N,N-Diäthyl-m-toluamid	75	240	IR
<u>Amine</u>				
200	Aminodiphenylmethan <sup>+</sup>	70	230	---
201	Benzylamin <sup>+</sup>	70	160	---
202	N-Butylanilin	75	200	---
203	1,12-Diaminododecan <sup>+</sup>	70	180	---
204	1,8-Diaminoctan	70	180	---
205	Dibenzylamin <sup>+</sup>	75	200	---
206	N,N-Diäthanolhexylamin <sup>+</sup>	75	260	---
207	N,N-Diäthanoloctylamin <sup>+</sup>	75	250	---
208	N,N-Bis-β-hydroxyäthyl-cyclohexylamin	75	280	---
209	N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-hexylamin	75	260	---

Tabelle VIII

PP

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	• Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
210	N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)- octylamin	75	260	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde "Marlex", Polypropylen der Phillips Petroleum

Company mit den folgenden Eigenschaften verwendet:

Dichte, 0,908 g/cm<sup>3</sup>; Schmelzfluß, g/10 min

Schmelzpunkt 171°C (340 °F); Reißfestigkeit bei Fertigung,

351,5 kg/cm<sup>2</sup> (psi, 2"/min = 5000)

Härte nach Shore D: 73

Tabelle VIII (Fortsetzung)

2737745

PP

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionel- len Flüss.	Dünner Film
<u>Ester</u>					
211	Benzylacetat <sup>+</sup>	75	200	---	---
212	Benzylbenzoat <sup>+</sup>	75	235	L,P,PF	---
213	Butylbenzoat	75	190	L,P	---
214	Dibutylphthalat <sup>+</sup>	75	230	L,P	ja
215	Methylbenzoat	70	190	L,P,PF	---
216	Methylsalicylat <sup>+</sup>	75	215	L,P,PF	---
217	Phenylsalicylat <sup>+</sup>	70	240	P	---
<u>Äther</u>					
218	Dibenzyläther	75	210	PF	---
219	Diphenyläther <sup>+</sup>	75	200	PF	ja
<u>Halogenkohlen- wasserstoffe</u>					
220	4-Bromodiphenyl- äther <sup>+</sup>	70	200	FR	---
221	1,1,2,2,-Tetra- bromäthan <sup>+</sup>	70	180	FR	---
222	1,1,2,2-Tetrabrom- äthan <sup>+</sup>	90	180	FR	---
<u>Ketone</u>					
223	Benzylaceton	70	200	---	---
224	Methylnonyl- keton	75	180	---	---

Tabelle VIII (Fortsetzung)

PP

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	%Flüss.	°C	Typ der funktionel- len Flüss.	Dünner Film
<u>Verschiedenes</u>					
225	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-taulgfettamin <sup>+</sup> (1) & (2)	75	200	---	ja
226	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-kokosamin(2)	75	180	---	---
227	Butyliertes Hydroxytoluol	70	160	AO	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Es wurde außerdem ein Block von ungefähr 15 cm Höhe hergestellt.

(2) Es wurde ein beständiges inneres antistatisches Mittel mit den folgenden physikalischen Eigenschaften verwendet:  
Siedepunkt bei 1 mm Hg, 170 °C; Viskosität, universale Saybolt-Sekunden (SSU), bei 32,3 °C (90°F), 367.

Tabelle VIII (Fortsetzung)

PP

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	↓ Flüss.	°C	Typ der funktionel- len Flüss.	Dünner Film
<u>Verschiedenes (Fort- setzung).</u>					
228	D.C.550 Silicon Fluid (1)	50	260	S,L	---
229	D.C. 556 Silicon Fluid <sup>+</sup>	70	190	S,L	---
230	EC-53	75	210	---	---
231	N-hydriertes Raps- öl-diäthanolamin <sup>+</sup>	75	210	SP	---
232	N-hydriertes Talgfett-75 diäthanolamin		225	SP	---
233	Firemaster BP-6	75	200	FR	---
234	NBC ÖL	75	190	---	---
235	Chinaldin <sup>+</sup>	70	200	---	---
236	Chinolin <sup>+</sup>	75	220	M	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde aus dem Feststoff extrahiert.

(1) Warenzeichen der Firma "Dow Corning" für ihr Phenylmethylpolysiloxan. Es wurde ein Präparat mit folgenden Eigenschaften verwendet: Viskosität 115 CS und verwendbar von -40 bis + 232 °C (-40 bis + 450 °F) in offenen Systemen und bis 316 °C (600 °F) in geschlossenen Systemen.

Mikrophotographien des porösen Polymeren von Beispiel 225 werden in den Abbildungen 2 bis 5 gezeigt. Die Komriphotographien der Abbildungen 2 und 3 mit 55-facher bzw. 550-facher Vergrößerung zeigen die Makrostruktur des mikroporösen Polymeren. Die Mikrophotographien der Abbildungen 4 und 5 mit 2200-facher bzw. 5500-facher Vergrößerung zeigen die mikrozellulare Struktur des Polymeren sowie die untereinander verbindenden Poren.

Beispiele 237 bis 243.

Beispiele 237 bis 243 in Tabelle IX erklären die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in Form von zylindrischen Blöcken mit einem Radius von ungefähr 3,2 cm und einer Höhe von etwa 1,2 cm aus Polyvinylchlorid ("PVC") und die geeigneten Flüssigkeiten, die für brauchbar befunden wurden, das Standard-Herstellungsverfahren anzuwenden. Viele der durch Beispiele erläuterten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden, wie in der Tabelle angegeben ist.

Die Einzelheiten der Darstellung und der Typ der funktionell brauchbaren Flüssigkeit sind in Tabelle IX wiedergegeben:

Tabelle IX

PVC

Beisp.Nr.	Flüssigkeitstyp und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Aromatische Alkohole</u>				
237	4-Methoxybenzyl- alkohol+	70	150	PF
<u>Andere OH-enthaltende Verbindungen</u>				
238	1-3,-Dichloro-2- propanol+	70	170	---
239	Menthol <sup>+</sup>	70	180	PF
240	10-Undecen-1-ol <sup>+</sup>	70	204- 210	---

Tabelle IX (Fortsetzung)

PVC

Beisp.Nr. (1)	Flüssigkeits-Typ und Flüssigkeit	↓ Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Halogeniert</u>				
241	Firemaster T 33P <sup>+</sup> (2)	70	165	PR
242	Firemaster T 13P <sup>+</sup> (3)	70	175	FR
<u>Aromatische Kohlen- Wasserstoffe</u>				
243	trans-Stilben <sup>+</sup>	70	190	--

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

(1) Das verwendete Polyvinylchlorid war von Dispersionsqualität, hergestellt von American Hoechst, es hat eine inhärente Viskosität von 1,20, eine Dichte von 1,40 und ein Schüttgewicht von 0,3244 g/cm<sup>3</sup> (20,25 lbs/cu.ft)

(2) Warenzeichen der Michigan Chemical Corporation für ihr tris-(1,3-Dichlor-isopropyl)Phosphat-Flammschutzmittel mit den folgenden Eigenschaften:  
Chlorgehalt, theoretisch, %, 49,1;  
Phosphorgehalt, theoretisch, %, 7,2;  
Siedepunkt, 4 mm Hg, abs. °C, 200 (zersetzt sich bei 200 °C)  
Brechungsindex, 1,509; Viskosität, Brookfield 22,8 °C (73 °F),  
Centipoises, 2120.  
Struktur:  $\left[ (\text{ClCH}_2)_2\text{CHO} \right]_3 \text{P-O}$

2737745

(3) Warenzeichen der Michigan Chemical Corporation für ihr tris-halogeniertes Propylphosphat-Flammschutzmittel mit den folgenden Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht, bei 25 °C/25 °C., 1.88;

Viskosität, bei 25 °C., Centistokes, 1928;

Brechungsindex, 1,540; pH, 6,4;

Chlor, 8 18,9; Brom, 8 42,5; Phosphor, 8 5,5.

Eine Mikrophotographie des porösen Polymeren von Beispiel 242 zeigt Abbildung 27. Die Mikrophotographie, in 2000-facher Vergrößerung zeigt die extrem geringe Zellgröße dieses mikroporösen Polymers im Gegensatz zu der Zellstruktur, die in den Abbildungen 7, 13, 18, 20 und 24 dargestellt ist, wo die Zellen größer sind und deutlicher wahrnehmbar sind bei einer vergleichbaren Vergrößerung. Die Mikrophotographie zeigt auch die Anwesenheit einer großen Menge Harz, die die Basis-Zellstruktur verdeckt.

#### Beispiele 244 bis 255

Die Beispiele 244 bis 255, zusammengefaßt in Tabelle X, veranschaulichen die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten, in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 50,8 mm (2,0 inch) aus Methylpenten ("MPP")-Polymer und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind, nach den Standard-Herstellungsverfahren. Einige der aufgeführten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden, wie

- 101 -

A3AM13475

195

2737745

in der Tabelle angegeben. Die Einzelheiten der Herstellung und  
der Typ der funktionell wirksamen Flüssigkeit sind angegeben  
in Tabelle X:

- 102 -

809810/0720

2737745

Tabelle X

MPP

Beisp.Nr. (1)	Flüssigkeits-Typ Flüssigkeit	• Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Gesättigte aliphatische Säure</u>				
244	Caprin-Säure <sup>+</sup>	75	230	---
<u>Gesättigte Alkohole</u>				
245	1-Dodekanol <sup>+</sup>	75	230	---
246	2-Undekanol <sup>+</sup>	75	230	---
247	6-Undekanol <sup>+</sup>	75	230	---
<u>Amine</u>				
248	Laurylamin	75	230	FA
<u>Ester</u>				
249	Butylbenzoat <sup>+</sup>	75	210	L,P,PF
250	Dihexylsebazat <sup>+</sup>	70	220	L,P
<u>Äther</u>				
251	Dibenzyläther <sup>+</sup>	70	230	PF

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde vom Feststoff extrahiert.

(1) Methylpenten-Polymer von Mitsui mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet:

Dichte, g/cm<sup>3</sup> 0,835; Schmelzpunkt °C., 235;

Bruchfestigkeit, kg/cm<sup>2</sup>, 230; Bruchdehnung %, 30,

Rockwell Härte, R; 85.

Tabelle X (Fortsetzung)

Beisp.Nr.	MPP Flüssigkeits-Typ und Flüssigkeit	Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
<u>Kohlenwasserstoffe</u>				
252	1-Hexadecen <sup>+</sup>	75	220	---
253	Naphthalin <sup>+</sup>	70	240	MR
<u>Verschiedenes</u>				
254	EC-53 <sup>+</sup>	75	230	AO
255	Phosclere P 315C <sup>+</sup>	75	250	---

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

Eine Mikrophotographie des porösen Polymers von Beispiel 253 ist dargestellt in Abb. 22. Die Mikrophotographie in 2400-facher Vergrößerung zeigt die extrem abgeflachten Zellwände, vergleichbar der Konfiguration, die in Abb. 14 zu beobachten ist.

Beispiele 256 bis 266

Die Beispiele 256 bis 266, zusammengefaßt in Tabelle XI, veranschaulichen die Bildung von homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukten in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus Polystyrol ("PS") und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind, nach den Standard-Herstellungsverfahren. Alle angeführten Zwischenprodukte wurden extrahiert, um poröse Polymere zu bilden. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XI.

Tabelle XI

2737745

Beisp.Nr.	Flüssigkeits-Typ (1)	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
256	Firemaster T 13P	70	250	FR
257	Hexabromdiphenyl	70	260	FR
258	Phosclere P 315 C	70	270	---
259	Phosclere P 576	70	285	AO
260	Tribrom-neopentyl- alkohol	70	210	FR
261	FR 2249 (2)	70	240	FR
262	Fyrol CEP (3)	70	250	FR
263	Firemaster T 33P (4)	70	210	FR
264	Fyrol FR 2 (5)	70	240	FR
265	Dichlorbenzol	80	160	MR,FR
266	1-Dodekanol	75	---	---

(1) "Lustrex"-Polystyrol der Monsanto-Chemical Comp. mit den folgenden physikalischen Eigenschaften wurde verwendet:  
Schlagfestigkeit mkg/cm Kerbe (Spritzguß) 0,021 (ft.lbs/in.  
notch (Inj.molded) 0,40).  
Reißfestigkeit, kg/cm<sup>2</sup> 527 (psi 7500); Dehnung, % 2,5;  
Elastizitätsmodul kg/cm<sup>2</sup> 0,315 (psi, XID<sup>5</sup>, 4,5)  
Biege-Temp., unter Belastung 18,48 kg/cm<sup>2</sup> (264, psi)  
°C 93,3 (°F 200);  
Spezifisches Gewicht, 1,05; Rockwell-Härte, M-75;  
Schmelzfluß g/10 min. 4,5.

(2) Warenzeichen der Dow-Chemical Corp. für ihr Flammenschutzmittel folgender Zusammensetzung und Eigenschaften:

Tribromneopentylalkohol, 60 %;

Voranol CP. 3000 Polyol, 40 %; Brom, 43 %;

Hydroxyl Nr. 130; Viskosität, cps, 25 °C (annähernd) 1600;

Dichte, g/cm<sup>3</sup>, 1,45.

(3) Warenzeichen der Stauffer Chemical Comp. für ihr Tris-Chloräthylphosphat Flammenschutzmittel mit folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt, bei 0,5 mm Hg abs., °C 145, bei 760 mm Hg abs.,

°C Zersetzung; Chlorgehalt, Gew.%, 36,7;

Phosphorgehalt, Gew.% 10,8; Brechungsindex bei 20 °C., 1,4745;

Viskosität, cps bei 22,8 °C, (73 °F), 40.

(4) Warenzeichen der Michigan Chemical Corp. für ihr Tris-(1,3-dichlorisopropyl Phosphat) Flammenschutzmittel, mit folgenden Eigenschaften:

Chlorgehalt, theoretisch, %, 49,1; Phosphorgehalt theoretisch,

%, 7,2; Siedepunkt 4 mm Hg abs. °C, 200 (zersetzt sich bei

200 °C); Brechungsindex, 1,5019;

Viskosität, Brookfield, 22,8 °C (73 °F.), Centipoise, 2120.

Zusammensetzung:  $\left[ (\text{ClCH}_2)_2\text{CHO} \right]_3 \text{P-O}$

(5) Warenzeichen der Stauffer-Chemical Comp. für ihr tris-(dichlorpropyl)-phosphat Flammenschutz-Zusatzmittel mit folgenden Eigenschaften:

Schmelzpunkt °C, etwa 26,7 (°F, 80)

Brechungsindex  $n_d$  bei 25 °C, 1.5019; Viskosität, Brookfield bei 22,8 °C, cps, 2120.

130

2737745

Eine Mikrophotographie des mikroporösen Polymeren von Beispiel 260 ist dargestellt in Abb. 26. Obwohl die Zellen klein und eng sind, verglichen mit den in Abb. 4, 7, 13, 18 und 25 dargestellten, ist die mikrocellulare Basis-Struktur erkennbar.

Beispiel 267

Dieses Beispiel beschreibt die Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus 30 % hochschlagfestem Polystyrol (1) und 70 % Hexabromdiphenyl, nach dem Standard-Herstellungsverfahren und das Erhitzen der Mischung auf 280 °C. Das so hergestellte Polymer-Zwischenprodukt hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke. Hexabromdiphenyl ist verwendbar als Flammenschutzmittel und das poröse Zwischenprodukt ist verwendbar als ein festes Flammenschutz-Zusatzmittel.

Beispiel 268

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus 25 % Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (2) und 75 % Diphenylamin nach dem Standard-Herstellungsverfahren und Erhitzen der Mischung auf 220 °C. Das so hergestellte Polymer-Zwischenprodukt hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das mikroporöse Polymer wurde hergestellt durch Extrahieren des Diphenylamins. Das Diphenylamin ist verwendbar als Pestizid und Antioxidant und das poröse Polymer-Zwischenprodukt hat die selben Eigenschaften.

(1) "Bakelit" Polystyrol für Spritzguß der Union Carbide Comp.

mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet:

Reißfestigkeit,  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 352, (3,18 mm (1/8" dick) psi, 5000);

Spezifische Dehnung (3,18 mm (dick)) (1/8") 25;

Dehnungsmodul  $\text{kg}/\text{cm}^2$  26.600, (3,18 mm dick (1/8")) (psi. 380.000);

Rockwell-Härte (6,35 x 12,7 x 127 mm) (1/4" x 1/2" x 5") 90;

Spezifisches Gewicht 1,04.

(2) Kralastic ABS-Polymer von Uniroyal mit folgenden Eigenschaften

wurde verwendet: Spez. Gewicht 1,07;

Schlagfestigkeit (3,18 mm (1/8") Muster-Stange);

Schlagzähigkeit nach Izod 22,8  $^{\circ}\text{C}$  (73  $^{\circ}\text{F}$ ),  $\text{mkg}/\text{cm}^2$  Kerbe

0,071-0,103 (ft.lbs/in notch 1,3-1,9),

Reißfestigkeit,  $\text{kg}/\text{cm}^2$  618, (psi 8.800) und Rockwell-Härte,

R, 118.

#### Beispiele 269 und 270

Die homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukte wurden hergestellt aus 25 % chloriertem Polyäthylen-Thermoplast, geliefert von Dow, mit einer Schmelzviskosität von 15 Poise, 8 % Kristallinität, mit einem Gehalt von 36 % Chlor und 75 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beisp. 269) und 75 % chloriertem Polyäthylen-Thermoplast und 25 % 1-Dodekanol (Beisp. 270), nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 220  $^{\circ}\text{C}$ .

Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und 50,8 mm (2 inch) Dicke.

Beispiel 271

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 210 °C, aus 25 % chloriertem Polyäthylen-Elastomer wie es in Beispiel 270 verwendet wurde, und 75 % Diphenyläther. Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Der Diphenyläther ist verwendbar als Parfum und das Zwischenprodukt ist ebenso in Parfums verwendbar.

Beispiele 272 bis 275

Beispiele 272 bis 275, zusammengefaßt in Tabelle XII, veranschaulichen die Bildung homogener poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von etwa 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus Styrol-Butadien ("SBR")-Gummi (1) und die damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind nach dem Standard-Herstellungsverfahren. Zusätzlich zu den angegebenen zylindrischen Blöcken wurden auch dünne Filme hergestellt. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XII.

---

(1) Kraton SBR-Polymer der Shell Chemical Comp. mit folgenden Eigenschaften wurde verwendet:

Reißfestigkeit,  $\text{kg/cm}^2$ , 218-323, (psi, 3100-4600);

Bruchdehnung, 880-1300; Rockwell-Härte, Shore A, 35-70.

Tabelle XII

SBR

Beisp.Nr.	Flüssigkeits-Typ und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktio- nellen Flüssigk.	Dünner Film
272	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-Talgfettamin	80	195	---	ja
273	Dekanol <sup>+</sup>	70	190	PF	ja
274	Diphenylamin	70	200-210	PE, AO	ja
275	Diphenyläther	70	195	PF	ja

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde von dem Feststoff extrahiert.

Beispiele 276 bis 278

Beispiele 276 bis 278, zusammengefaßt in Tabelle XIII, veranschaulichen die Bildung homogener poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 12,7 mm (0,5 inch) aus "Surlyn" (1) und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind nach dem Standard-Herstellungsverfahren. Zusätzlich zu den angegebenen zylindrischen Blöcken wurden auch dünne Filme hergestellt. Zwei der beschriebenen Zwischenprodukte wurden zur Bildung poröser Polymerer extrahiert, wie in der Tabelle angegeben. Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen, verwendbaren Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XIII.

---

(1) "Surlyn" Ionomer-Harz 1652, Liefernummer 115478, von E.I. du Pont de Nemours mit den folgenden Eigenschaften wurde verwendet: Dichte,  $\text{g/cm}^3$ , 0,939; Schmelzfluß-Index Decigramm/Min. 4,4; Reißfestigkeit,  $\text{kg/cm}^2$ , 200, (psi, 2850); Streckgrenze,  $\text{g/cm}^2$ , 131,4, (psi, 1870); Dehnung, 8,580.

Tabelle XIII

Surlyn

Beisp.Nr. (1)	Flüssigkeits-Typ und Flüssigkeit	° Flüss.	°C	Typ der funktio- nellen Flüssigk.	Dünner Film
276	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-Talgfettamin	70	190- 195	---	ja
277	Diphenyläther <sup>+</sup>	70	200	PF	ja
278	Dibutylphthalat	70	195	L	ja

<sup>+</sup> Die Flüssigkeit wurde vom Feststoff extrahiert.

Mikrophotographien des porösen Polymeren von Beispiel 277 sind dargestellt in Abb. 23 und 24. Abb. 23 in 255-facher Vergrößerung zeigt die mikrocellulare Struktur des Polymers als leicht "blättrig" und mit relativ dicken Zellwänden im Vergleich z.B. zu Abb. 25.

Beispiel 279

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200 °C, aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylen-chloriertes Polyäthylen-Gemisches und 75 % 1-Dodekanol. Das poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde zu einem Film mit einer Dicke von etwa 0,5-0,513 mm (20-25 mils) gegossen. Das HDPE und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 280

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200 °C, aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylen-Polyvinylchlorid-Gemisches und 75 % 1-Dodekanol. Das so hergestellte Zwischenprodukt hatte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE und PVC wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 281

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200 °C aus gleichen Teilen eines hochdichten Polyäthylen/Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer-Gemisches und 75 % 1-Dodekanol. Das so hergestellte Zwischenprodukt hatte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE und ABS wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiele 282 bis 285

Beispiele 282 bis 285, zusammengefaßt in Tabelle XIV, veranschaulichen die Bildung homogener poröser Polymer-Zwischenprodukte in der Form zylindrischer Blöcke mit einem Radius von 31,75 mm (1,25 inch) und einer Dicke von etwa 50,8 mm (2 inch) aus gleichen Teilen eines niedrigdichten Polyäthylen/chloriertes Polyäthylen-Gemisches und den damit verträglichen Flüssigkeiten, die dafür verwendbar sind nach dem Standard-Herstellungsverfahren. In Beispiel 283 wurde die oben erwähnte Methode benutzt, aber das Zwischenprodukt wurde zu einem Film gegossen mit einer Dicke von etwa 0,5-0,513 mm (20-25 mils). Das LDPE und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und der Typ der wirksamen funktionellen Flüssigkeit sind angegeben in Tabelle XIV.

2737745

Tabelle XIV

Beisp.Nr.	Flüssigkeits-Typ und Flüssigkeit	% Flüss.	°C	Typ der funktionellen Flüssigkeit
282	1-Dodekanol	75	200	---
283	Diphenyläther	75	200	PF
284	Diphenyläther	50	200	PF
285	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-Talgfettamin	75	200	---

Beispiele 286 und 287

Die homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukte wurden hergestellt aus gleichen Teilen eines gering dichten Polyäthylen/Polypropylen-Gemisches und 75 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beisp. 286) und aus gleichen Teilen eines gering dichten Polyäthylen/Polypropylen-Gemisches und 50 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin (Beispiel 287) nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 220 °C für Beispiel 286 und 270 °C für Beispiel 287. Beide porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das LPDE und PP wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 288

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200 °C aus 50 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin und 50 % Polypropylen/Polystyrol-Gemisch (25 % Teile Polypropylen). Die porösen Polymer-Zwischenprodukte hatten etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke. Das PP und PS wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiel 289

Das homogene poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren und durch Erhitzen auf 200 °C aus 75 % 1-Dodekanol und gleichen Teilen eines Polypropylen/chloriertes Polyäthylen-Gemisches. Das poröse Polymer hatte etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser und etwa 12,7 mm  
809810/0720

140

2737745

(0,5 inch) Dicke. Das PP und CPE wurden auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Beispiele 290 bis 300

Beispiele 290 bis 300 veranschaulichen den Konzentrations-Bereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der anwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus hochdichtem Polyäthylen und N,N-Bis(2-hydroxy-äthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatten die Zwischenprodukte etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das HDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XV angegeben:

Tabelle XV

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
290	95	275	sehr weich; keine feste Be- schaffenheit; nicht verarbeitbar
291	90	---	sehr schmierig; auslaugende Flüssigkeit; obere Flüssigkeits- grenze wurde überschritten
292	80	250	schmierig
293	75	220	schmierig
294	70	250	hart, fest
295	65	220	---
296	60	250	hart, fest
297	55	220	---
298	50	240-260	hart, fest
299	40	260	hart, fest
300	30	200	hart, fest

Eine Mikrophotographie des porösen Polymeren von Beispiel 300 ist zu sehen in Abb. 19, in 2000-facher Vergrößerung.

Die Zellen sind nicht deutlich sichtbar bei dieser Vergrößerung. Abb. 19 kann verglichen werden mit Abb. 17 in 2475-facher Vergrößerung, wo die Zellgröße auch sehr gering ist bei einer vergleichbaren Polymer-Konzentration von 70 %.

Beispiele 301 bis 311.

Diese Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser.

Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVI angegeben.

Tabelle XVI

<u>Beisp.Nr.</u>	<u>% Flüss.</u>	<u>°C</u>	<u>Bemerkungen</u>
301	95	275	sehr weich; keine feste Beschaffenheit; nicht verarbeitbar
302	90	240	sehr schmierig; auslaugende Flüssigkeit; obere Festigkeitsgrenze wurde überschritten
303	80	260	hart, fest
304	75	210	hart, fest
305	70	210	hart, fest
306	66	200	hart, fest
307	60	280	hart, fest
308	50	280-290	hart, fest
309	40	285	hart, fest
310	30	285	hart, fest
311	20	280-300	hart, fest

Mikrophotographien der porösen Polymeren der Beispiele 303, 307 und 310 sind zu sehen in den Abbildungen 14-15 (in 250-facher und 2500-facher Vergrößerung vergleichsweise), 16 (in 2500-facher Vergrößerung) und 17 (in 2475-facher Vergrößerung). Die Abbildungen zeigen die abnehmende Zellgröße, von sehr groß (Abb. 15, 20 % Polymer) zu sehr schmal (Abb. 17, 70 % Polymer), mit zunehmendem Polymergehalt. Die relativ abgeflachten Zellwände des 20 %-igen Polymeren, Beispiel 303, sind vergleichbar dem Methylpenten-Polymeren (Abb. 22) und sind zu sehen in Abb. 14. Abb. 15 ist ein vergrößerter Ausschnitt der in Abb. 14 gezeigten Zellwände. Die mikrocellulare Struktur des porösen Polymeren

ist in Abb. 16 zu beobachten.

Beispiele 312 bis 316

Beispiele 312 bis 316 veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und Diphenyläther. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet. Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVII angegeben.

- 121 -  
145

A3AM13475  
2737745

Tabelle XVII

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
312	90	185	sehr schmierig; keine feste Beschaffenheit; nicht verarbeit- bar
313	80	185	sehr schmierig; nahe der oberen Flüssigkeitsgrenze aber noch zu verarbeiten
314	75	200	feucht, fest
315	70	190-200	leicht schmierig
316	60	200	hart, fest

- 122 -

809810/0720

Beispiele 317 bis 321

Beispiele 317 bis 321 veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenprodukts aus gering dichtem Polyäthylen und 1-Hexadecen. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 50,8 mm (2 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Das LDPE wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XVIII angegeben:

Tabelle XVIII

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
317	90	180	gute Festigkeit
318	80	180	geringe Festigkeit, verarbeitbar
319	75	200	geringe Festigkeit, verarbeitbar
320	70	177	----
321	50	180	gute Festigkeit

Beispiele 322 bis 334

Diese Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der verwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Zwischenprodukts aus Polypropylen und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser.

Zusätzlich wurden, wie angegeben, Filme hergestellt. Das PP wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Herstellung und einige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle XIX angegeben.

Tabelle XIX

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen	Dünner Film
322	90	200	ganz feucht	ja
323	85	200	---	---
324	80	200	fest	ja
325	75	180	trocken und hart	ja
326	70	200	---	ja
327	65	210	---	---
328	60	210	---	ja
329	50	200	---	ja
330	40	210	---	ja
331	36,8	175	weiss-kristallin	---
332	25	180	---	---

Tabelle XIX (Fortsetzung)

<u>Beisp.Nr.</u>	<u>% Flüss.</u>	<u>°C</u>	<u>Bemerkungen</u>	<u>Dünner Film</u>
333	20	180	---	ja
334	15	180	---	---

Mikrophotographien der Beispiele 322, 326, 328, 330 und 333 sind zu sehen in den Abbildungen 6 bis 10 (mit 1325-facher, 1550-facher 1620-facher, 1450-facher und 1250-facher Vergrößerung).

Die extreme Blättrigkeit des 10% Polymer enthaltenden mikroporösen Polymeren zeigt Abb. 6, jedoch ist die mikrocellulare Struktur noch erhalten. Diese Abbildungen zeigen die verringerte Zellgröße wenn die Polymermenge erhöht wird. Indessen ist die mikrocellulare Struktur in jedem Beispiel erkennbar, trotz der geringen Zellgröße.

Beispiele 335 bis 337

Die Beispiele veranschaulichen den Konzentrationsbereich Polymer-verträgliche Flüssigkeit, der anwendbar ist für die Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polypropylen und Diphenyläther. In jedem Beispiel hatte das Zwischenprodukt etwa 12,7 mm (0,5 inch) Dicke und etwa 63,5 mm (2,5 inch) Durchmesser. Zusätzlich wurden, wie angegeben, auch dünne Filme hergestellt. Das PP wurde auch in vorhergehenden Beispielen verwendet.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken sind in Tabelle XX festgehalten:

Tabelle XX

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Dünner Film
335	90	200	ja
336	80	200	ja
337	70	200	ja

Mikrophotographien des porösen Polymeren der Beispiele 335, 336 und 337 werden in den Figuren 11 (2000-fache Vergrößerung), 12 (2059-fache Vergrößerung) und 13 (1950-fache Vergrößerung) dargestellt. Diese Figuren zeigen, daß sich bei Erhöhung der Polymerkonzentration die Porengröße verringert. Fig. 11 zeigt die glatten Zellwände, während die Figuren 12 und 13 die Zellen und verbindenden Poren darstellen. In jeder der Figuren ist die mikrozellulare Struktur vorhanden.

Beispiele 338 bis 346

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin verwendet wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme. Wie in vorhergehenden Beispielen wurde SBR verwendet. Die Einzelheiten der Darstellung und

einige bezeichnende physikalische Charakteristiken werden in  
Tabelle XXI festgehalten:

Tabelle XXI

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen	Dünner Film
338	90	200	weich, jenseits der oberen Flüssigkeitsgrenze	ja
339	80	195	gummiartig	ja
340	75	195	gummiartig	ja
341	70	195	gummiartig	ja
342	60	200	gummiartig	ja
343	50	nicht referiert	gummiartig	ja
344	40	nicht referiert	gummiartig	ja
345	30	nicht referiert	gummiartig	ja
346	20	nicht referiert	gummiartig	ja

Mikrophotographien des Styrol-Butadien-Gummi-mikroporösen Polymeren der Beispiele 339-340 werden in den Figuren 20 (2550-fache Vergrößerung) und 21 (2575-fache Vergrößerung) dargestellt. Die Figuren zeigen die mikrozellulare Struktur der mikroporösen Polymeren. Figur 21 zeigt die Anwesenheit sphärischer Polymerablagerungen an den Zellwänden.

Beispiele 347 bis 352

Die Beispiele 347 bis 352 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und Dekanol verwendet wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme. Wie in vorhergehenden Beispielen wurde SBR verwendet. Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXII festgelegt.

Tabelle XXII

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen	Dünner Film
347	90	nicht referiert	jenseits der oberen Flüssigkeitsgrenze, nicht zu verarbeiten	---
348	80	190	gummiartig	ja
349	70	190	gummiartig	ja
350	60	190	gummiartig	ja
351	50	190	gummiartig	ja
352	40	nicht referiert	gummiartig	---

152

2737745

Beispiele 353 bis 356

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration bei der Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Styrol-Butadien-Gummi und Diphenylamin. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch).

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXIII festgehalten.

Tabelle XXIII

Beisp.Nr.	% Flüssigk.	°C	Bemerkungen
353	80	nicht referiert	---
354	70	200-210	---
355	60	215	---
356	50	200-210	---

Beispiele 357 bis 361

Die Beispiele 357 bis 361 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration bei der Herstellung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus "Surlyn"-Harz, das in den vorhergehenden Beispielen benutzt wurde, und N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXIV festgehalten.

Tabelle XXIV

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Dünner Film
357	70	190-195	ja
358	60	190	ja
359	50	nicht referiert	ja
360	40	nicht referiert	ja
361	30	nicht referiert	ja

Beispiele 362 bis 370

Diese Beispiele zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus "Surlyn"-Harz, wie es in vorstehenden Beispielen verwendet wurde, und Diphenyläther benutzt wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Wie bereits erwähnt, entstehen dünne Filme.

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXV festgehalten.

Tabelle XXV

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Dünner Film
362	90	207	ja
363	80	190	ja
364	70	200	ja
365	60	185	ja
366	50	nicht referiert	ja
367	40	nicht referiert	---
368	30	nicht referiert	---
369	20	nicht referiert	---
370	10	nicht referiert	---

Beispiele 371 bis 379

Die Beispiele 371 bis 379 zeigen den Bereich der polymerverträglichen Flüssigkeitskonzentration, der zur Bildung eines homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus einem "Surlyn"-Harz, wie es in vorstehenden Beispielen verwendet wurde, und Dibutylphthalat benutzt wird. In jedem Beispiel hat das Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von etwa 63,5 mm (2,5 inch).

Die Einzelheiten der Darstellung und einige physikalische Charakteristiken werden in Tabelle XXVI festgehalten.

Tabelle XXVI

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C	Bemerkungen
371	90	220	---
372	80	208	---
373	70	195	---
374	60	200	---
375	50	200	---
376	40	nicht referiert	---
377	30	nicht referiert	---
378	20	nicht referiert	---
379	10	nicht referiert	---

Beispiele 380 bis 384 zum Stande der Technik.

Die Beispiele 380 bis 384 sind Nacharbeitungen verschiedener Kompositionen des Standes der Technik, welche eine unterschiedliche physikalische Struktur zu denen der vorliegenden Erfindung zeigen.

Beispiel 380

Ein poröses Polymer wurde in Übereinstimmung mit dem Verfahren aus Beispiel 1 der US-Patentschrift 3 378 507 hergestellt und ebenso modifiziert, um ein Produkt mit physikalischer Integrität zu erhalten und um eine Seife als wasserlösliches anionisches oberflächenaktives Mittel zu verwenden, an Stelle von Natriumbis(2-äthylhexyl)sulfosuccinat.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasti-Corder Mischer werden 33 1/2 Gew. Teile Exxon Chemical Corporation Type LD 606-Polyäthylen und 66 2/3 Gew. Teile Ivory-Seifenflocken bei einer Maschinen-Temperatur von ungefähr 175 °C (350 °F) gemischt bis eine homogene Mischung erzielt war. Das Material wurde dann formgepreßt mit einer Gummi-Typ-Preßform, die einen 63,5 mm (2,5 inch) und 127 mm (5,0 inch) Hohlraum eine Tiefe von 0,5 mm (20 mils) aufweist, und zwar bei einer Temperatur von ungefähr 175 °C (350 °F) und einem Druck von 2500 kg/cm<sup>2</sup> (36000 psi).

Die erhaltenen Proben werden ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasser-Strom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in 8 Bädern mit destilliertem Wasser in je einer ungefähr einstündigen Periode. Die erzielten Proben

erhalten noch etwas Seife und zeigen schlechte Gebrauchseigenschaften.

Die Figuren 47 und 48 sind Mikrophotographien des Produkts des Beispiels 380 mit 195-facher bzw. 2000-facher Vergrößerung. Das Produkt zeigt offensichtlich eine relativ uneinheitliche Polymerstruktur, die weder ausgeprägte zellulare Hohlräume noch untereinander verbindende Poren aufweist.

#### Beispiel 381

Ein poröses Polymer wurde in Übereinstimmung mit dem Verfahren aus Beispiel 2, Probe D, der US-Patentschrift 3 378 507 hergestellt und so modifiziert, um ein Produkt mit einer gewissen Gebrauchsfestigkeit zu erhalten.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasti-Corder Mischer werden 75 Teile Ivory-Seifenflocken und 25 Teile Exxon Chemical Corporation Type LD 66-Polyäthylen gemischt. Man arbeitet bei einer Maschinentemperatur von ungefähr 175 °C (350 °F) und einer Probentemperatur von 165 °C (330 °F) bis eine homogene Mischung gebildet ist. Das Material wird dann in einer 1-Unzen-Watson-Stillman-Spritzguß-Vorrichtung mit einem Hohlraum-Durchmesser von 50 mm (2 inch) und einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils) spritzgußverformt. Die erhaltenen Proben werden ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasser-Strom kontinuierlich gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in einer ungefähr je einstündigen Periode in 8 Wasserbädern mit destilliertem Wasser. Die erzielten Proben enthalten noch etwas Seife.

Die Figuren 45 und 46 sind Mikrophotographien des Produktes aus Beispiel 381 in 240-facher bzw. 2400-facher Vergrößerung. Das Produkt dieses Beispiels hat nicht die typische zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung, wie man aus der Mikrophotographie entnehmen kann.

Beispiel 382

In Übereinstimmung mit dem Verfahren in Beispiel 3, Probe A, der US-Patentschrift 3 378 507 wird ein poröses Polymer hergestellt.

In einem von innen erhitzten Brabender-Plasticorder-Mischer werden 25 Teile Novamont Corporation Type F 300 8 N 19-Polypropylen und 75 Teile Ivory-Seifenflocken gemischt. Man arbeitet bei einer Maschinentemperatur von ungefähr 165 °C (330 °F) bis eine homogene Mischung gebildet wird. Das Material wird dann formgepreßt mit einer Gummityp-Preßform. Es wurde festgestellt, daß die erhaltene Probe eine sehr geringe Festigkeit aufweist. Ein Anteil der erhaltenen Probe wird kontinuierlich ungefähr 3 Tage in einem langsam fließenden Leitungswasser-Strom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in ungefähr je einstündiger Periode in 8 Wasserbäder mit destilliertem Wasser. Das gewaschene Produkt weist extrem schlechte Gebrauchs-eigenschaften auf.

Die Figuren 51 und 52 sind Mikrophotographien des Produktes aus

Beispiel 382 bei einer 206-fachen bzw. 2000-fachen Vergrößerung.

Die Mikrophotographien zeigen, daß das Produkt keine zellulare Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung aufweist.

Beispiel 383

Das Verfahren des Beispiels 3, Probe A, der US-Patentschrift 3 378 507 wurde modifiziert, um ein Produkt mit verbesserten Gebrauchsfestigkeiten zu erhalten.

In einer offenen 2-Walzen-Gummimühle, hergestellt durch die Bolling Company, werden 25 Teile Novamont Corporation Type F 300 8 N 19-Polypropylen und 75 Teile Ivory-Seifenflocken ungefähr 10 Minuten lang bei einer Temperatur von ungefähr 176,67 °C gemischt bis eine homogene Mischung gebildet wird. Das Material wird dann spritzgußverformt mit einer 1-Unzen-Watson-Stillmann-Spritzgußmaschine mit einem Form-Hohlraum-Durchmesser von 50 mm und einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils). Die erhaltene Probe wird kontinuierlich ungefähr 3 Tage in einen lansam fließenden Leitungswasserstrom gewaschen. Anschließend erfolgt die Wäsche durch Tauchen in 8 Wasserbädern mit destilliertem Wasser, und zwar pro Bad in einer ungefähr einstündigen Periode. Die erzielte Probe enthält noch etwas Seife. Es wurde festgestellt, daß das Produkt fester ist als das Produkt aus Beispiel 382.

Die Figuren 49 und 50 sind Mikrophotographien des Produktes aus

Beispiel 383 in einer 195-fachen bzw. 2000-fachen Vergrößerung.

Die unregelmäßigen Formen in der Mikrophotographie sind deutlich zu unterscheiden gegenüber der Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 384

Ein poröses Polymer wurde hergestellt gemäß Beispiel II der US-Patentschrift 3 310 505 und modifiziert, um eine verbesserte homogene Mischung des Materials zu erhalten.

In einem von innen beheizten Brabender-Plasti-Corder-Mischer werden 40 Teile Exxon Chemical Corporation Type LD 606-Polyäthylen und 60 Teile Rohm und Haas Corporation-Polymethylmethacrylat ungefähr 10 Minuten lang bei einer Maschinentemperatur von ca. 175 °C (350 °F) gemischt bis eine homogene Mischung gebildet ist. Das Material wird dann auf einer Kaltmühle ausgewalzt und darauffolgend in einer erhitzen 4-Inch-Rundpresse mit einer Tiefe von 0,5 mm (20 mils) und 30 Tonnen Druck ungefähr 10 Minuten lang preßverformt. Die erhaltene Masse wird für die Dauer von 48 Stunden in einem großen Soxlen-Extraktor mit Aceton extrahiert.

Die Figuren 53 und stellen Mikrophotographien des Produktes des Beispiels 384 in 205-facher bzw. 2000-facher Vergrößerung dar.

Die nicht einheitliche Struktur, dargestellt in den Mikro-photographien, ist leicht zu unterscheiden gegenüber der einheitlichen Struktur gemäß der vorliegenden Erfindung.

Physikalische Kennzeichnung der Beispiele 225 und 358

Um ein quantitatives Verständnis für die homogene Struktur der vorliegenden Erfindung zu bekommen, wurden einige Proben des mikroporösen Materials und gewisse Proben des Standes der Technik auf einem Aminco-Quecksilber-Intrusions-Porosimeter analysiert. Die Figuren 30 und 31 sind Quecksilber-Intrusions-Kurven eines 38,1 mm Blocks (one-half-inch) des Beispiels 225, welcher hergestellt wurde mit 25 % Polypropylen und 75 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. Figur 32 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve eines 152,4 mm (6 inch) Blocks des Beispiels 225. Alle Quecksilber-Intrusions-Kurven werden an einem halb-log-Schaubild gezeigt mit den äquivalenten Porengrößen, die auf der log-Schalen-Abszisse gezeigt werden. Die Figuren 30 bis 32 zeigen die typische enge Verteilung der Porengröße in dem Material der gegenwärtigen Erfindung. Es wurde festgestellt, daß die 38,1 mm (one-half-inch)-Probe des Beispiels 225 einen leeren Raum von ungefähr 76 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,5 Mikron hat und der 152,4 mm Block (6 inch) einen leeren Raum von ungefähr 72 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,6 Mikron aufweist.

Figur 33 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve des Produktes aus Beispiel 358, welches hergestellt wurde mit 40 % Polypropylen und 60 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin. Figur 33 zeigt, daß die Probe die typische enge Porengrößenverteilung aufweist. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 60 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,15 Mikron aufweist.

Es ist wirklich offenbar, daß die Kompositionen dieser Erfindung solche Porengrößenverteilungen besitzen, daß wenigstens 80 % der im Material vorhandenen Poren innerhalb nicht mehr als 1 Dekade auf der Abszisse der Quecksilber-Intrusionskurve liegen. Die Porengrößen-Verteilung der Kompositionen muß somit als "eng" bezeichnet werden.

Physikalische Kennzeichnung der im Handel befindlichen Materialien des Standes der Technik.

Beispiel 385

Das Material dieses Beispiels ist das im Handel verfügbare Celgard 3501-mikroporöse-Polypropylen, hergestellt von Celanese. Fig. 34 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe, die eine große Anzahl von Poren im Bereich von 70 bis 0,3 Mikron zeigt. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 35 % aufweist und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,15 Mikron hat.

Beispiel 386

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche A-20-mikroporöse Polyvinylchlorid, hergestellt von Amerace. Fig. 35 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve einer Probe und zeigt eine sehr breite Verteilung der Porengröße. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 75 % hat und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,16 Mikron.

Beispiel 387

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche A-30-mikroporöse Polyvinylchlorid, hergestellt von Amerace. Fig. 36 ist eine Quecksilber-Intrusionskurve der Probe und zeigt eine sehr weite Porengrößenverteilung. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 80 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,2 Mikron aufweist.

Beispiel 388

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche Porex-mikroporöse Polypropylen. Figur 37 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine sehr breite Verteilung extrem kleiner Zellen sowie auch eine Verteilung sehr großer Zellen. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 12 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 1 Mikron aufweist.

Beispiel 389

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche Millipore-BDWP 29300 mikroporöses Polyvinylchlorid. Figur 38 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine relativ enge Verteilung im Bereich von 0,5 bis 2 Mikron sowie eine Anzahl von Zellen kleiner als 0,5 Mikron. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 72 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 1,5 Mikron aufweist.

Beispiel 390

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche Metricel-TCM-200 mikroporöses Cellulose-Triacetat, hergestellt von Gelman. Fig. 39 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine breite Porengrößen-Verteilung bis zu ungefähr 0,1 Mikron. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 82 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,2 Mikron aufweist.

Beispiel 391

Das Material dieses Beispiels ist das handelsübliche Acropor WA mikroporöses Acrylnitril-Polyvinylchlorid-Copolymer, hergestellt von Gelman, Fig. 40 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve der Probe und zeigt eine breite Porengrößen-Verteilung. Es wurde festgestellt, daß die Probe einen leeren Raum von ungefähr 64 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 1,5 Mikron aufweist.

Physikalische Kennzeichnung des Standes der Technik

Beispiele 380 bis 384

Die Produkte des Standes der Technik, Beispiele 380 bis 384, wurden ebenfalls durch Quecksilber-Intrusion analysiert. Die Figuren 41 bis 43 sind Quecksilber-Intrusions-Kurven und zeigen die breite Porengrößen-Verteilung der entsprechenden Beispiele 381, 380 und 383. Figur 44 ist eine Quecksilber-Intrusions-Kurve des Produktes aus Beispiel 384 und zeigt eine Anzahl von Poren im Bereich von 45 bis 80 Mikron sowie eine Anzahl extrem kleiner Poren. Es wurde festgestellt, daß die Produkte der Beispiele 380, 381, 383 und 384 einen leeren Raum von ungefähr 54, 46, 54 und 29 % und eine durchschnittliche Porengröße von ungefähr 0,8; 1,1; 0,56 und 70 Mikron aufweisen.

Beispiele 392 bis 399

Diese Beispiele erläutern den Konzentrationsbereich der polymer-verträglichen Flüssigkeit, der zur Bildung des homogenen porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polymethylmethacrylat und 1,4-Butandiol dient, indem das Standardherstellungsverfahren verwendet wird. In jedem Beispiel hatte das gebildete Zwischenprodukt eine Tiefe von ungefähr 12,7 mm (0,5 inch) und einen Durchmesser von 63,5 mm (2,5 inch). Das Polymethylmethacrylat wird von Rohm und Haas geliefert unter der Bezeich-

nung Plexiglas Acryl-Plastic Schmelzpuder, Lot-Nr. 386 491.

Die Einzelheiten der Herstellung sind dargestellt in der Tabelle XXVII:

Tabelle XXVII

Beisp.Nr.	% Flüss.	°C
392	90	215
393	85	225
394	80	225
395	70	210
396	60	229
397	50	230
398	40	229
399	30	225

Das 1,4-Butandiol wurde aus dem Produkt des Beispiels 395 entfernt und es wurde festgestellt, daß die erzielte Struktur die Zellstruktur der vorliegenden Erfindung ist. Dies ist zu ersehen aus Fig. 61, welche das mikroporöse Produkt bei einer 5000-fachen Vergrößerung zeigt. Das gleiche Polymer-Flüssigkeitssystem wie aus Beispiel 394 wurde auch in Geschwindigkeiten bis zu 4000 °C pro Minute gekühlt und immer noch die zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung erhalten.

Beispiel 400

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt wurde unter Verwendung des Standard-Herstellungsverfahrens hergestellt und durch Erhitzen von 30 % Polymethylmethacrylat (wie in den vorhergehenden Beispielen verwendet) und 70 % Laurinsäure auf 175 °C, und unter Abkühlen wurde das poröse Polymer-Zwischenprodukt gebildet. Die Laurinsäure wurde aus dem erhaltenen Zwischenprodukt entfernt, um die mikroporöse zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

Beispiel 401

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch Erhitzen von 30 % Nylon-11, geliefert von Aldrich Chemical Comp., und 70 % Äthylencarbonat auf 218 °C und durch Abkühlen der erzielten Lösung zur Bildung des porösen Polymer-Zwischenproduktes hergestellt. Das Äthylencarbonat wird aus dem Zwischenprodukt entfernt, und es wurde festgestellt, daß das erhaltene mikroporöse Polymere die zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung aufweist.

Beispiel 402

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch Erhitzen von 30 % Nylon-11, wie es im vorherigen Beispiel verwendet wurde, und 70 % 1,2-Propylencarbonat gebildet, welches aus dem Zwischenprodukt entfernt wird. Das erhaltene mikroporöse Polymer zeigt die zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung.

Beispiele 403 bis 422

Die Beispiele 403 bis 422 demonstrieren die Bildung des porösen Polymer-Zwischenproduktes aus Polymer/Flüssigkeits-systemen, die unterschiedliche Mengen an Nylon-11 enthalten, sowie Tetramethylensulfon, geliefert von Shell unter der Bezeichnung Sulfone-W. Diese enthalten annähernd 2,5 % Wasser. Die verschiedenen Konzentrationen werden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und von unterschiedlichen Lösungstemperaturen abgekühlt. Aus der Tabelle XXVIII ist zu erkennen, daß im allgemeinen durch wachsende Kühlungsgeschwindigkeiten und ansteigende Konzentration des Polymeren eine Verminderung der Zellgrößen erzielt wird.

Tabelle XXVIII

Beisp.Nr.	% Flüss.	T °C	Kühlungsge- schwindigkeit °C/Min.	Zellengröße (Mikrons)
403	90	195	20	10
404	80	198	5	15
405	80	198	20	14
406	80	198	40	9
407	80	198	80	5,5
408	70	200	5	11
409	70	200	20	5
410	70	200	40	6,5
411	70	200	80	6,5
412	60	205	5	5
413	60	205	20	4,5
414	60	205	40	4
415	60	205	80	3,5
416	50	210	20	3
417	50	210	40	1,5
418	50	210	80	2
419	60	212	20	---
420	70	215	20	---
421	80	217	20	---
422	90	220	20	---

Die vorstehende Tabelle XXVIII zeigt also, daß bei Konzentrationen von 40 % bis 10 % Flüssigkeit keine sichtbare Porosität auftritt, wenn das System mit 20 °C (pro Minute) abgekühlt wurde. Solche

Resultate sind im voraus aus Fig. 62 zu erkennen. Diese Figur zeigt die Schmelzkurve für den Nylon-11/Tetramethylensulfon-Konzentrationsbereich, sowie die Kristallisationskurven bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten. Es ist aus Figl 62 ersichtlich, daß bei 20 °C pro Minute Kühlungsgeschwindigkeit das 40 % Flüssigkeit enthaltende System nicht in den im wesentlichen flachen Teil der Kristallisationskurve fällt und daher nicht geeignet ist, die gewünschte mikroporöse Struktur zu bilden. Fig. 63 ist eine Mikrophotographie bei 2000-facher Vergrößerung von Beispiel 409, welche die typische Zellstruktur der Beispiele 403 bis 418 zeigt.

Beispiel 423

Das poröse Polymer-Zwischenprodukt (hergestellt nach dem Standard-Herstellungsverfahren) wird durch Erhitzen von 30 % Polycarbonat (geliefert von General Electric unter der Bezeichnung Lexan) mit 70 % Menthol auf eine Temperatur von 206 °C und durch Kühlen erstellt, wobei sich das poröse Polymer-Zwischenprodukt bildet. Das Menthol wird extrahiert, wodurch man eine mikroporöse Struktur, wie in Fig. 64 gezeigt, erhält. Fig. 64 ist eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels bei 2000-facher Vergrößerung.

171

2737745

Beispiel 424

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung einer mikroporösen Zellstruktur gemäß vorliegender Erfindung aus Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxyd (geliefert durch Scientific Polymerproducts, im allgemeinen bekannt als Polyphenylenoxyd),. Das homogene mikroporöse Polymer-Zwischenprodukt wird hergestellt aus 30 % des besagten Polyphenylenoxyd und 70 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin durch Erhitzen auf eine Lösungstemperatur von 275 °C. Das Zwischenprodukt wurde nach dem Standardverfahren gebildet. Die Flüssigkeit wird aus dem Zwischenprodukt entfernt und die erzielte zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung ist in Fig. 65 dargestellt, die eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels in 2000-facher Vergrößerung zeigt.

Beispiel 425

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung eines nicht-zellularen Produktes dieser Erfindung durch Abkühlen einer homogenen Lösung aus 40 % Polypropylen (gemäß vorherige Beispiele) und 60 % Di-butylphthalat. Diese Lösung wird auf ein Kühlband mit einer Dicke von ungefähr 0,25 mm (10 Mil) extrudiert, wobei die Kühlungsgeschwindigkeit bei mehr als 2400 °C/min liegt. Vor dem Extrudieren der Lösung auf das Band wird auf die Oberfläche ein Quantum Dispersol aufgetragen. Die Flüssigkeit wird von dem erhaltenen Film entfernt und man erhält ein nicht-zelluläres mikroporöses Produkt, wie in Figur 65 gezeigt. Diese

102

2737745

ist eine Mikrophotographie des Produktes aus diesem Beispiel in 2000-facher Vergrößerung.

Beispiel 426

Dieses Beispiel demonstriert die Bildung eines nicht-zellularen Produktes der Erfindung durch Kühlen einer homogenen Lösung aus 25 % Propylen (gemäß vorheriger Beispiele) und 75 % N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin in derselben Weise wie Beispiel 425. Die Flüssigkeit wird von dem erhaltenen Film entfernt und es entsteht ein nicht-zelluläres Produkt. Siehe Figl 67, die eine Mikrophotographie des Produktes dieses Beispiels mit 2000-facher Vergrößerung darstellt.

Die Produkte der Beispiele 425 und 426 wurden mit einem Quecksilber-Intrusionsporosimeter analysiert und ihre jeweiligen Intrusionskurven sind in den Figuren 68 und 69 dargestellt. Es ist augenscheinlich, daß beide Produkte allgemein enge Porengrößen-Verteilungen haben, aber das Produkt des Beispiels 426 zeigt eine engere Verteilung als das Produkt des Beispiels 425. So hat das Produkt von Beispiel 425 einen berechneten S-Wert von 24,4 während das Produkt aus Beispiel 426 einen errechneten S-Wert von nur 8,8 hat.

Die durchschnittliche Porengröße des Beispiels 425 ist sehr klein, nämlich 0,096 Mikron, während die durchschnittliche Porengröße des Produktes von Beispiel 426 0,589 Mikron beträgt.

Um die Einzigartigkeit der zellförmigen Kompositionen gemäß der

vorliegenden Erfindung klarzustellen, wird eine Anzahl solcher mikroporösen Produkte nach dem Standard-Herstellungsverfahren hergestellt und die Einzelheiten hierzu in den Beispielen 427 bis 457 in Tabelle XXIX zusammengefaßt. Die Produkte dieser Beispiele werden durch Quecksilber-Intrusionsporositrie analysiert, um ihren jeweiligen durchschnittlichen Porendurchmesser und den S-Wert zu bestimmen. Durch ein Scanning Electronenmikroskop wird die durchschnittliche Zellgröße S bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle XXX aufgeführt.

Tabelle XXIX

Beisp.Nr.	Polymer	Flüssigkeit	• Hohlraum	Lösungstemp. °C
427	Polypropylen	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-Talgfett- amin	75	180
428	Polypropylen	N,N-Bis(2-hydroxy- äthyl)-Talgfettamin	60	210
429	Polypropylen	Diphenyläther	90	200
430	Polypropylen	Diphenyläther	80	200
431	Polypropylen	Diphenyläther	70	200
432	Polypropylen	1,8-Diaminooctan	70	180
433	Polypropylen	Phenylsalicylat	70	240
434	Polypropylen	4-Bromdiphenyläther	70	200
435	Polypropylen	Tetrabromäthan	90	180
436	Polypropylen	N-Octyldiäthanol- amin	75	---

Tabelle XXIX (Fortsetzung)

Beisp.Nr.	Polymer	Flüssigkeit	% Hohlraum	Lösungstemp. °C
437	Polypropylen	N-Hexyldiäthanolamin	75	260
438	Polypropylen	Salicylaldehyd	70	185
439	Polyäthylen m. Hexansäure niedriger Dichte		70	190
440	Polyäthylen m. 1-Oktanol niedriger Dichte		70	178
441	Polyäthylen m. Dibutylsebacat niedriger Dichte		70	238
442	Polyäthylen m. Phosclere EC-53 niedriger Dichte		70	191
443	Polyäthylen m. Dicapryladipat niedriger Dichte		70	204
444	Polyäthylen m. Diisooctylphthalat niedriger Dichte		70	204
445	Polyäthylen m. Dibutylphthalat niedriger Dichte		70	290
446	Polyäthylen m. N,N-Bis(2-hydroxy- hoher Dichte äthyl)-Talgfettamin		80	250
447	Polystyrol	1-Dodekanol	75	220
448	Polystyrol	1,3-Bis(4-Piperidin)propan	70	186
449	Polystyrol	Diphenylamin	70	235
450	Polystyrol	N-Hexyldiäthanolamin	75	260
451	Polystyrol	Phosclere P315C	70	270
452	Polymethylmethacrylat	1,4-Butandiol	70	---

Tabelle XXIX (Fortsetzung)

Beisp.Nr.	Polymer	Flüssigkeit	% Hohlraum	Lösungstemp. °C
453	Polymethylmethacrylat	1,4-Butandiol	85	---
454	Surlyn	Diphenyläther	70	185-207
455	Surlyn	Dibutylphthalat	70	195
456	Noryl	N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-Talgfettamin	75	250
457	Nylon 11	Athylencarbonat	70	---

Tabelle XXX

Beisp.Nr.	C	P	C/P	S	log C/P	log S/C
427	5,0	0,520	9,6	2,86	0,982	-0,243
428	3,18	0,112	28,4	5,0	1,45	0,197
429	22,5	11,6	1,94	4,52	0,288	-0,697
430	6,49	0,285	22,8	27,1	1,36	0,621
431	6,72	0,136	49,4	7,01	1,69	0,0183
432	13,0	0,498	26,1	2,36	1,42	-0,741
433	13,8	0,272	50,7	4,29	1,71	-0,507
434	3,35	0,137	24,5	5,25	1,39	0,195
435	15,4	0,804	19,2	5,13	1,28	-0,477
436	16,6	0,850	19,5	2,52	1,29	-0,819
437	20,0	0,631	31,7	2,51	1,50	-0,901
438	7,9	0,105	75,2	3,22	1,88	-0,390
439	7,5	1,16	6,47	8,62	0,811	0,0604
440	6,8	1,00	6,8	3,53	0,833	0,285
441	5,85	0,636	9,20	6,07	0,964	0,0160
442	3,40	0,512	6,64	5,30	0,822	0,193
443	5,0	0,871	5,74	8,21	0,759	0,215
444	4,75	0,631	7,53	3,54	0,877	-0,128
445	7,8	1,18	6,61	3,82	0,820	-0,310
446	34,5	0,696	49,6	4,34	1,70	-0,900
447	28,2	1,88	15,0	3,40	1,18	-0,919
448	1,08	0,0737	14,7	2,87	1,17	0,424
449	6,65	0,631	10,5	63,5	1,02	0,980
450	7,4	0,164	45,1	3,74	1,65	-0,296

177

2737745

Tabelle XXX (Fortsetzung)

Beisp.Nr.	C	P	C/P	S	log C/P	log S/C
451	1,4	0,151	9,27	2,26	0,967	0,208
452	9,2	0,201	45,8	3,68	1,66	-0,398
453	114	10,3	11,1	5,19	1,05	-1,34
454	6,8	0,631	10,8	2,13	1,03	-0,504
455	5,6	0,769	7,28	2,09	0,862	-0,428
456	19,0	0,179	106	2,74	2,03	-0,841
457	5,8	0,372	15,6	7,56	1,19	0,112

Tabelle XXXI

Beisp.Nr.	Stand der Technik-Beschreibung	Polymer-Type
458	Celgard 3501	Polypropylen
459	Amerace A-30	Polyvinylchlorid
460	Porex	Polypropylen
461	Milipore EG	Cellulosisch
462	Mitricel GA-8	Cellulosisch
463	Sartorius SM 12807	Polyvinylchlorid
464	Millipore HAWP	Cellulosisch
465	Millipore G5WP 04700	Cellulosisch
466	Millipore VMWP 04700	Cellulosisch
467	Amicon SUMO5	cellulosisch
468	Celgard 2400	Polypropylen
469	Millipore SMWP 04700	Polyvinylchlorid
470	Celgard 2400	Polypropylen
471	Produkt aus Beisp. 381	Polyäthylen
472	Produkt aus Beisp. 380	Polyäthylen
473	Produkt aus Beisp. 383	Polypropylen
474	Produkt aus Beisp. 384	Polyäthylen

Tabelle XXXII

Beisp.Nr.	C	S	log S/C
458	0,04 <sup>+</sup>	2,32	1,76
549	0,3	138	2,66
460	186	2,41	-1,89
461	0,2 <sup>+</sup>	26,3	1,85
462	0,2 <sup>+</sup>	9,14	1,66
463	0,2 <sup>+</sup>	31,5	2,2
464	0,8 <sup>+</sup>	2,94	0,565
465	0,22 <sup>+</sup>	1,64	0,872
466	0,05 <sup>+</sup>	5,37	2,03
467	2,10 <sup>++</sup>	61,8	1,79
468	0,02 <sup>+</sup>	5,08	2,40
469	5 <sup>+</sup>	1,55	-0,509
470	0,04 <sup>+</sup>	5,64	2,15
471	1,1 <sup>++</sup>	11,5	1,019
472	0,8 <sup>++</sup>	17,5	1,34
473	0,56	16,8	1,477
474	70	1,34	-1,718

+) aus Company-Produkt Information

++) aus Quecksilber-Intrusion

Die in den Tabellen XXIX bis XXXII aufgeführten Daten sind in  
Figur 70 ... zusammengefaßt, die eine Darstellung des log S/C

- 150 -

A3AM13475

180

2737745

gegen den log C/P beinhaltet. Aus der Figur 70 ist ersichtlich, daß die zellulare Struktur der vorliegenden Erfindung definiert werden kann mit einem log C/P von ungefähr 0,2 bis ungefähr 2,4 und einem log S/C von ungefähr -1,4 bis etwa 1,0. Das üblichere Polymer wird einen log C/P von ungefähr 0,6 bis ungefähr 2,2 und einen log S/C von ungefähr -0,6 bis ungefähr 0,4 haben

Somit ist zu erkennen, daß die vorliegende Erfindung ein einfaches Verfahren bereitstellt, mikroporöse Polymere aus beliebigen synthetischen thermoplastischen Polymeren herzustellen, und zwar in weit variierenden Dicken und Formen. Die mikroporösen Polymeren dürften eine einzigartige mikrozellulare Konfiguration besitzen und sind in jedem Fall durch Porendurchmesser mit relativ enger Größenverteilung gekennzeichnet, Diese Strukturen werden erstens gebildet durch die Auswahl einer Flüssigkeit, die mit dem Polymeren verträglich ist - d.h. eine homogene Lösung mit dem Polymeren bildet - und aus dem Polymeren nach Abkühlen wieder entfernt werden kann. Weiterhin durch die Auswahl der Flüssigkeitsmenge und die Durchführung der Abkühlung der Lösung in einer Weise, die gewährleistet, daß die gewünschte mikroporöse Polymer-Konfiguration erzielt wird.

Es ist also zu erkennen, daß die vorliegende Erfindung auch mikroporöse Polymerprodukte bereitstellt, die eine relativ große An-

- 157 -

809810/0720

- 157 -

A3AM13475

181

2737745

zahl funktionell verwendbarer Flüssigkeiten aufweisen, wie zum Beispiel Polymerzusatzmittel und sich wie Festkörper verhalten. Diese Produkte können vorteilhaft auf verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden, z.B. in Grundmischungen.

- 158 -

809810/0720

189  
Leerseite

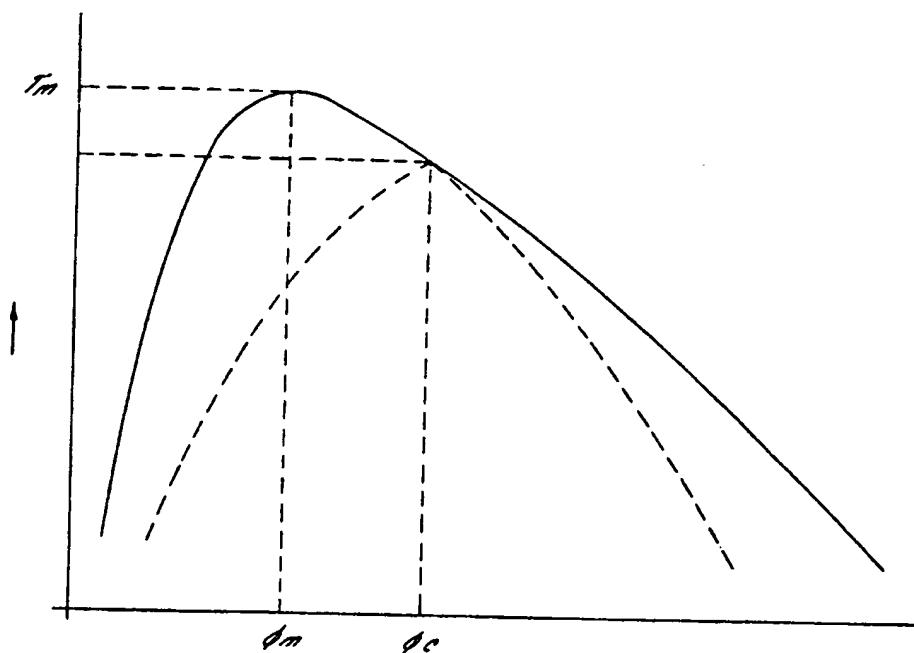
Nummer: 27 37 745  
Int. Cl. 2: C 08 J 9/28  
Anmeldetag: 22. August 1977  
Offenlegungstag: 9. März 1978

13.01.1978

- 245 -

2737745

fig. 10



( $\phi \rightarrow$ )

809810/0720

COPY

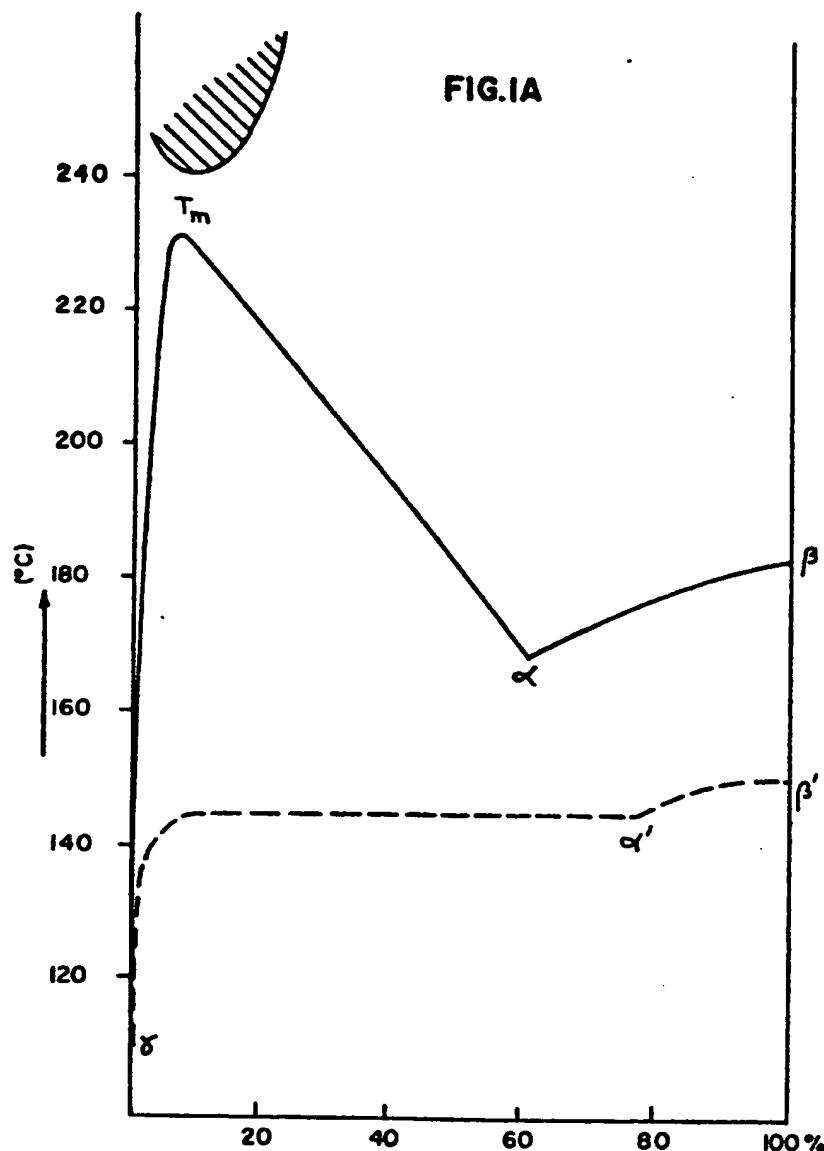
GERMANY

A3AM13475

-183 -

2737745

FIG. IA



809810/0720

GERMANY

A3AM13475

- 184 -

2737745

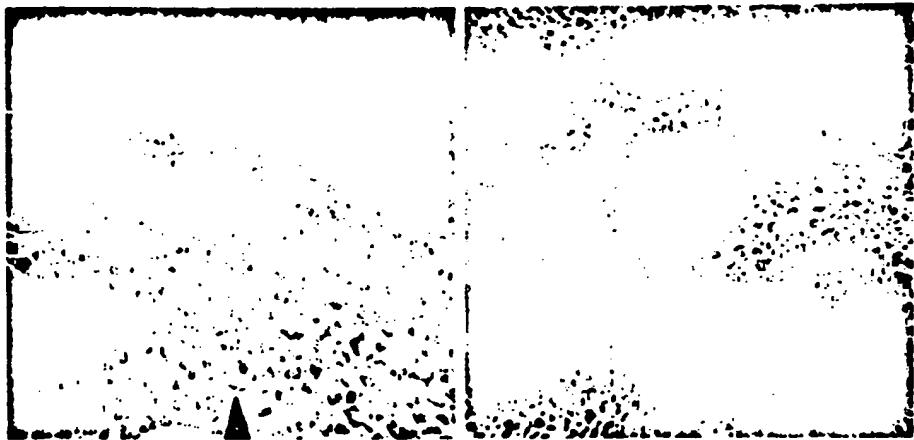


FIG. 2

FIG. 3

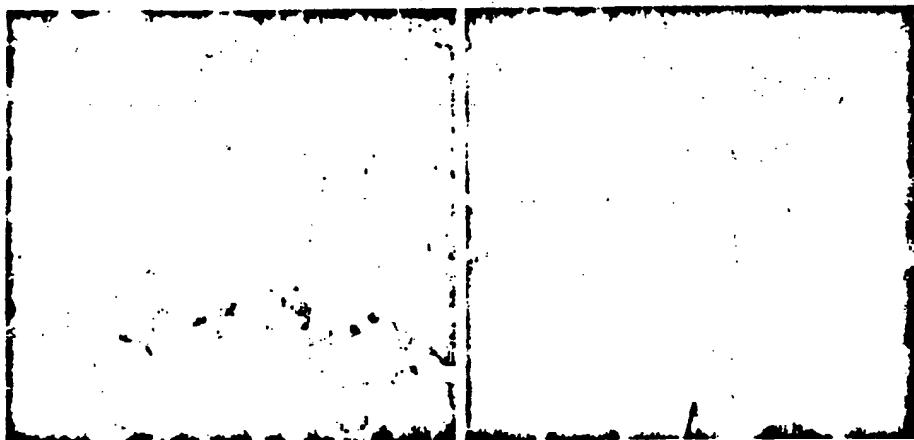


FIG. 4

FIG. 5

809810/0720

GERMANY

ABM13475

-185-

2737745



FIG. 6



FIG. 7

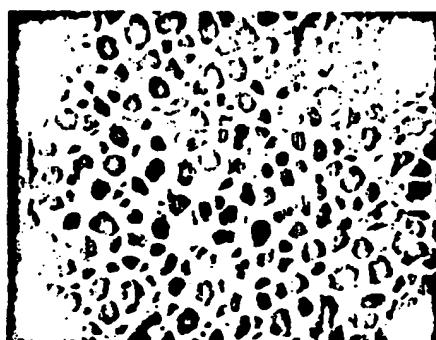


FIG. 8



FIG. 9



FIG. 10

809810/0720

ACM13475

-186-

2737745

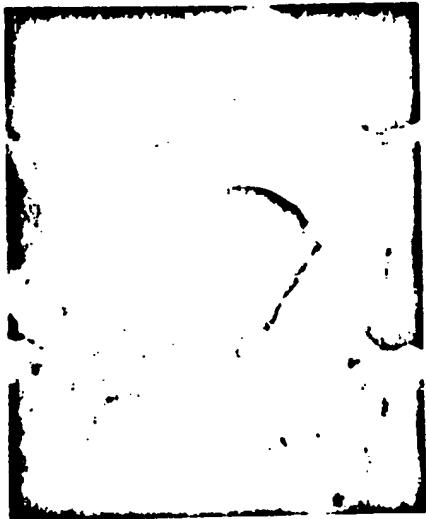


FIG. 11

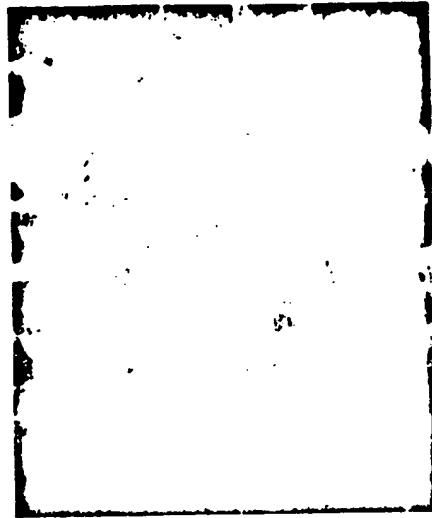


FIG. 12

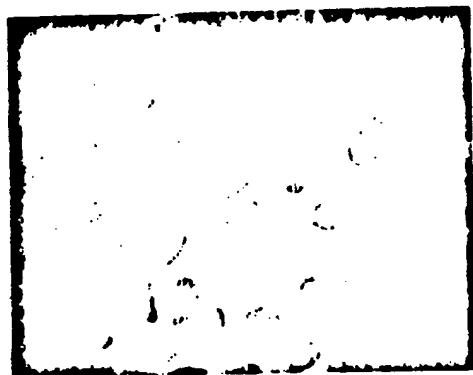


FIG. 13

809810/0720

CH. 1000

A3AM13475

187 -

2737745

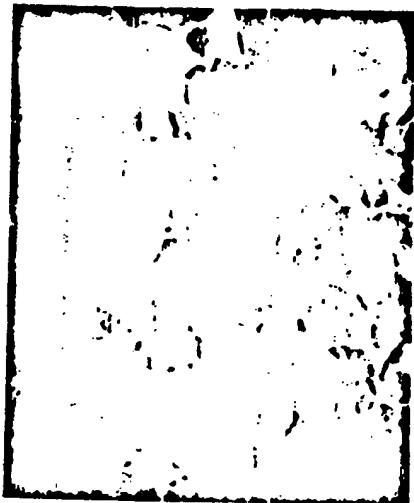


FIG. 14

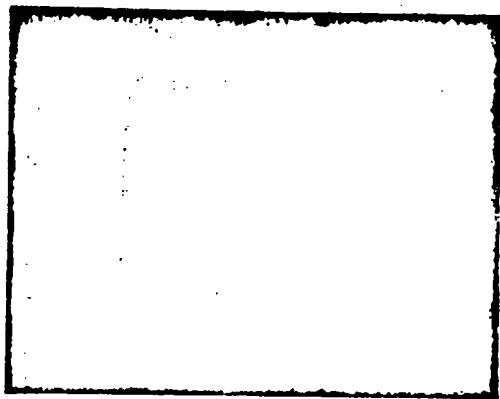


FIG. 15

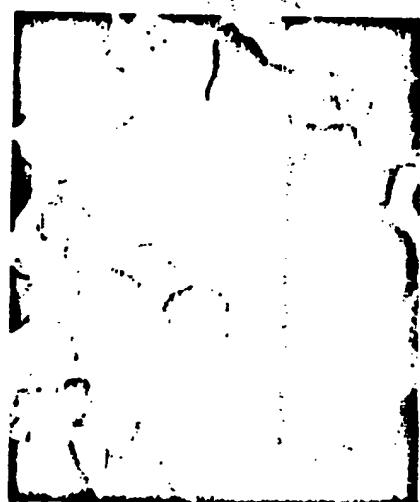


FIG. 16



FIG. 17

809810/0720

A3AM13475

188.

2737745

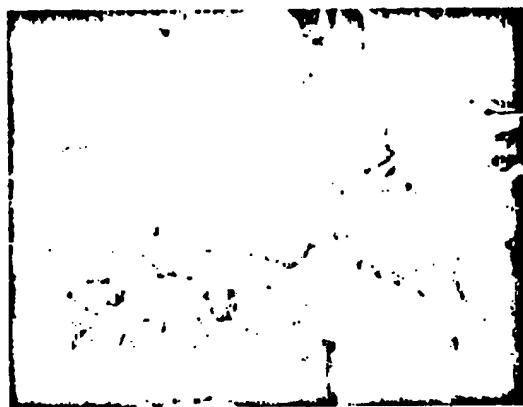


FIG.18

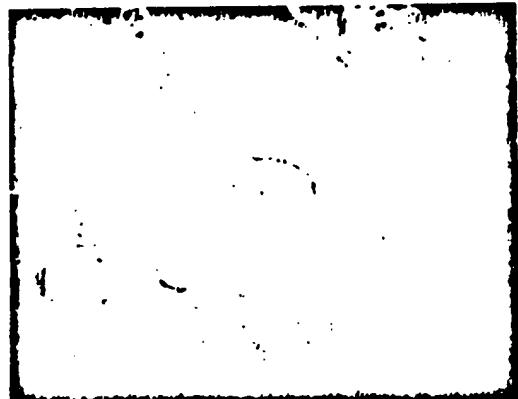


FIG.19

809810/0720

GERMANY

A 34413475

189

2737745

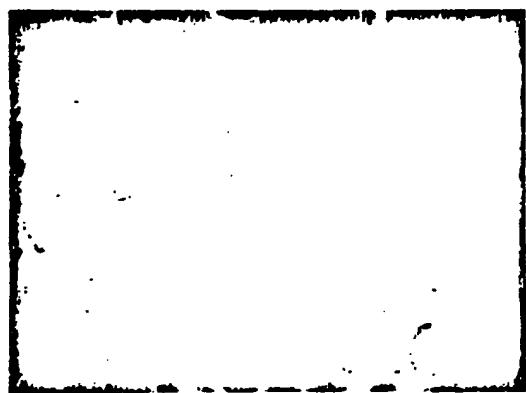


FIG. 20

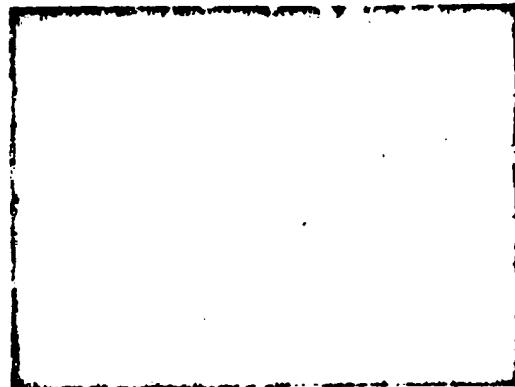


FIG. 21

809810/0720

A3AM13475

·190·

2737745

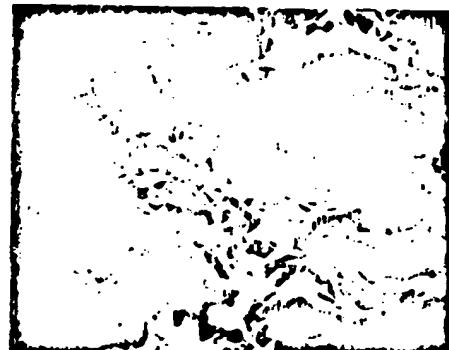


FIG. 22

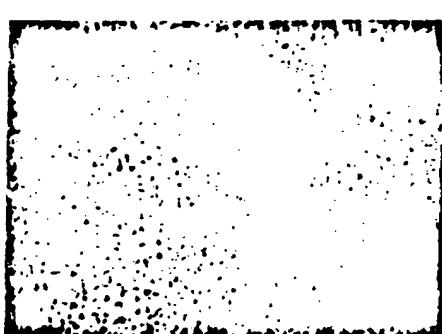


FIG. 23

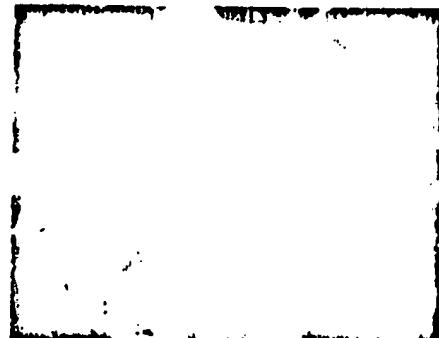


FIG. 24

809810/0720

CC - NY

A3A-M13475

191.

2737745

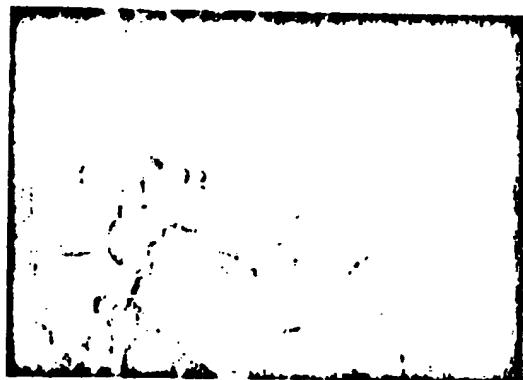


FIG. 25

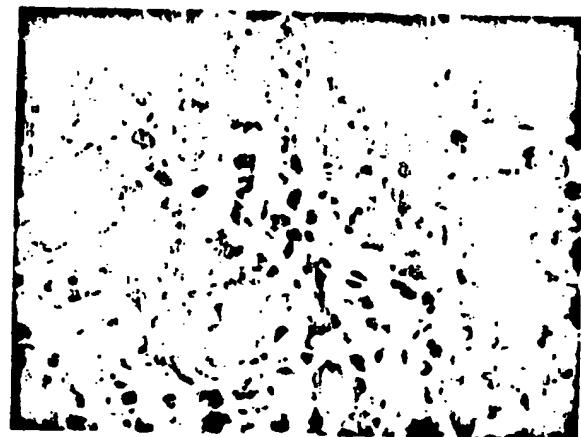


FIG. 26

809810/0720

A32M13475

199

2737745



FIG. 27

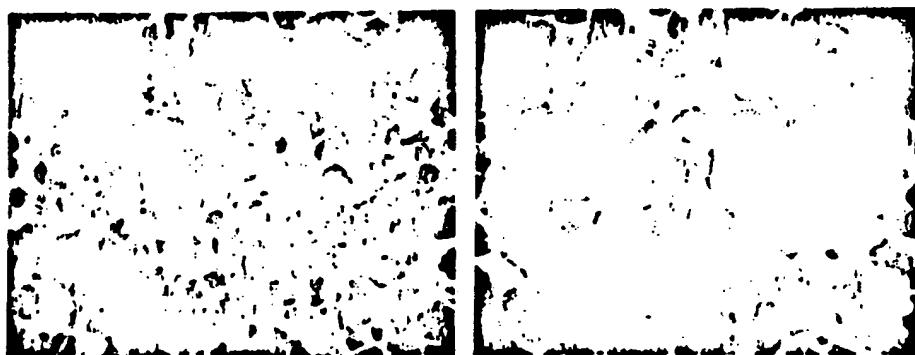


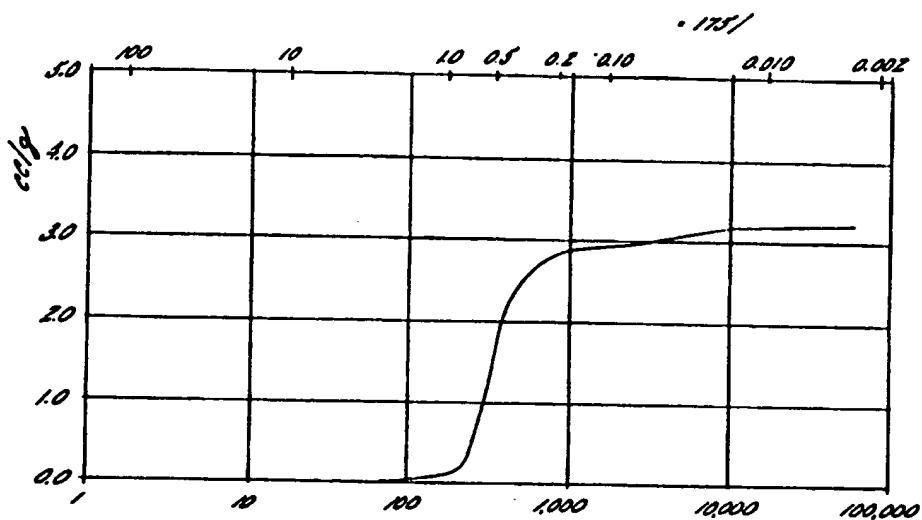
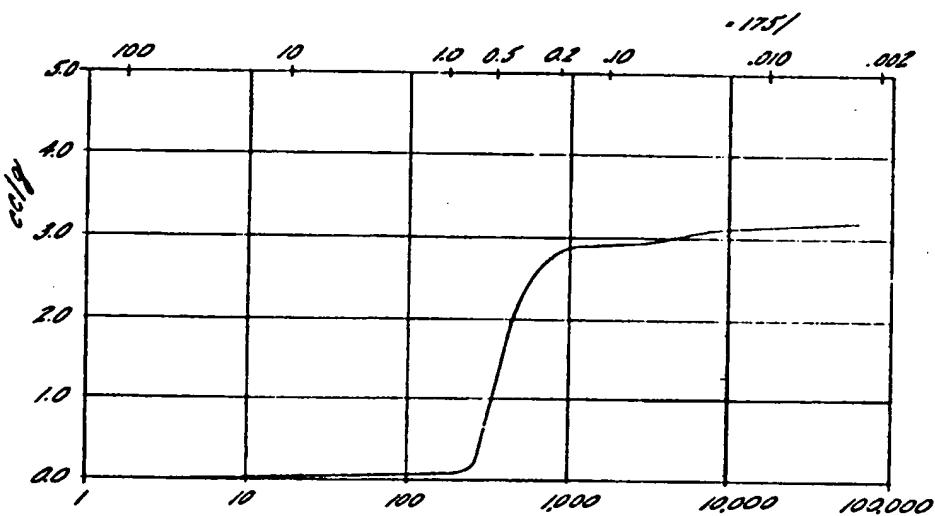
FIG. 28

FIG. 29

809810/0720

.193.

2737745

Fig. 30.Fig. 31.

809810/0720

ACAM13475

194

2737745

FIG. 32.

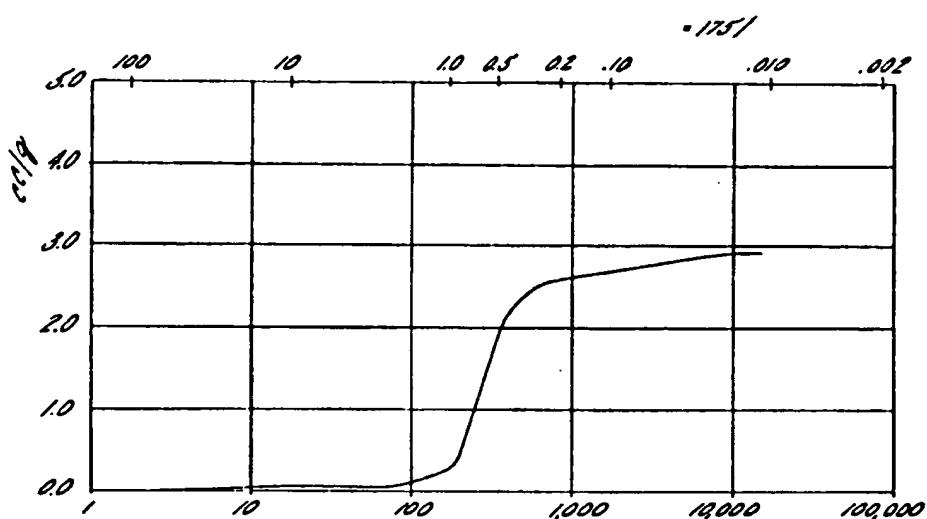
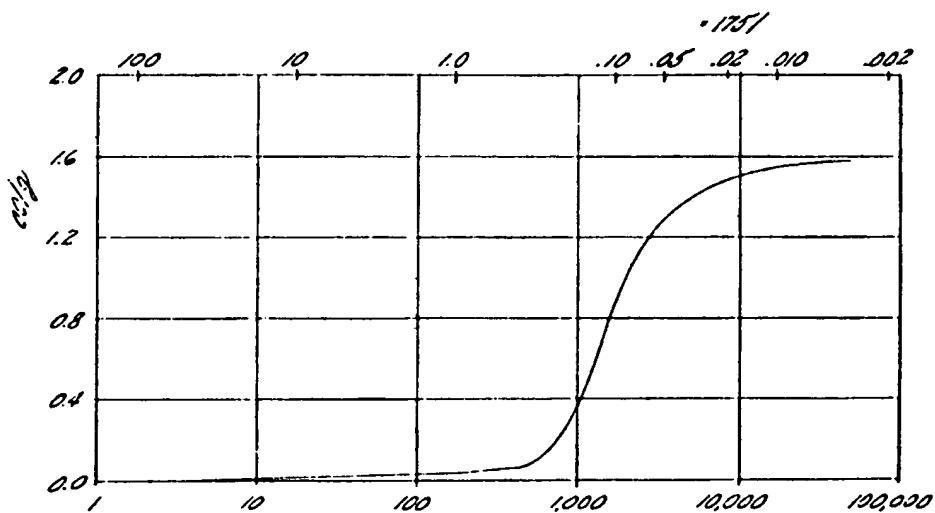


FIG. 33.



809810/0720

• MANY

A3AM13475

-195-

2737745

Fig. 3A

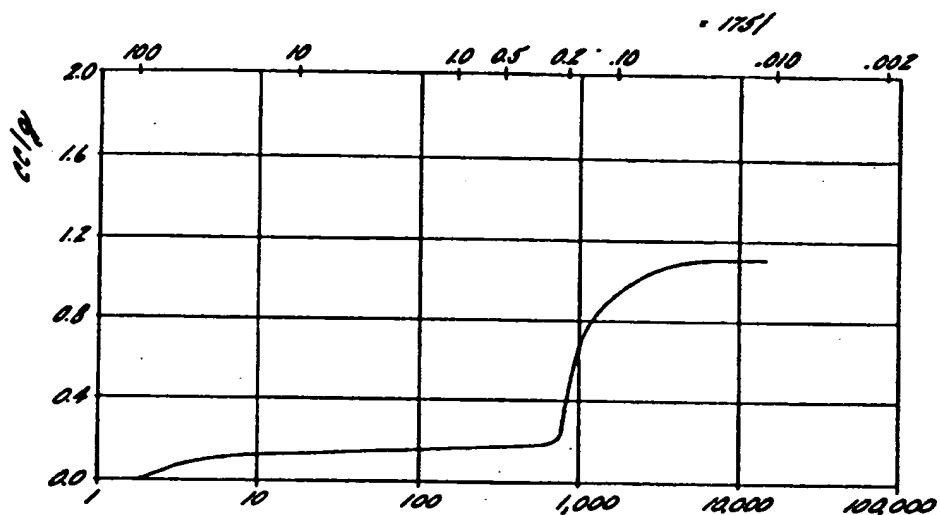
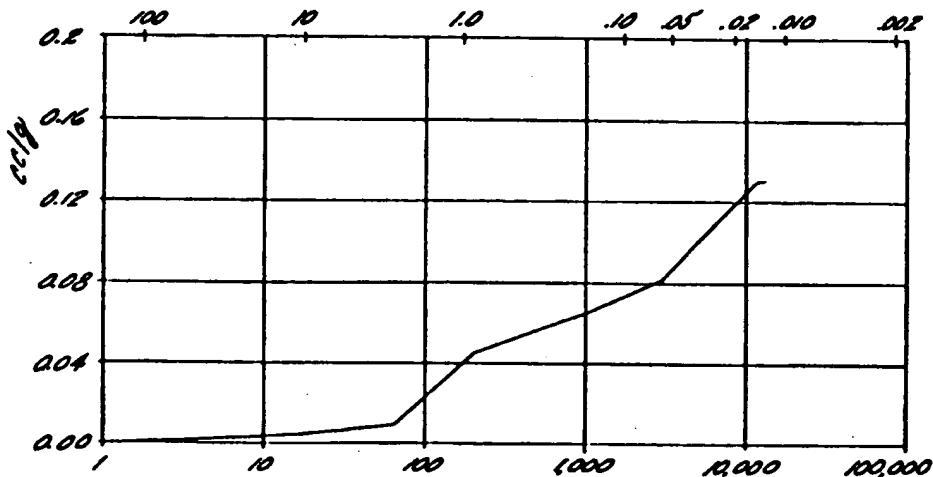


Fig. 3B

• 1951



809810/0720

AB4413475

- 196 -

2737745

Fig. 36.

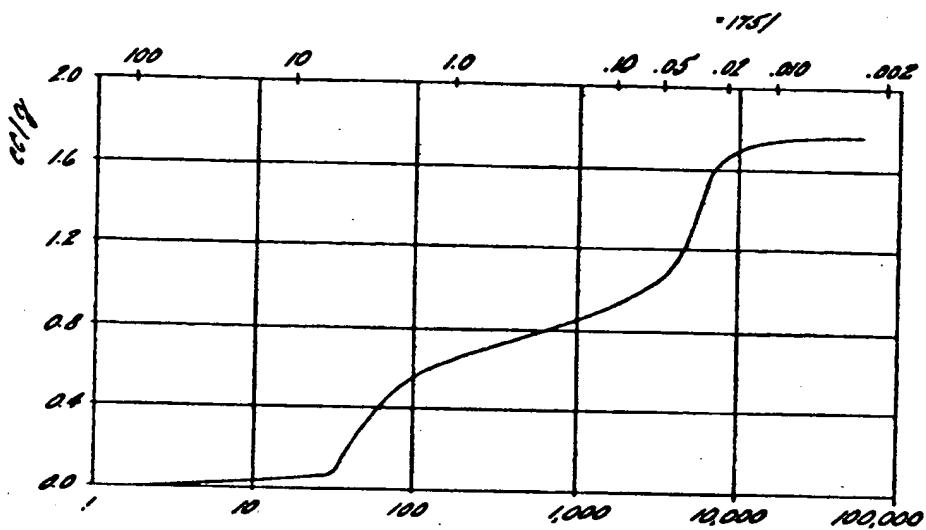
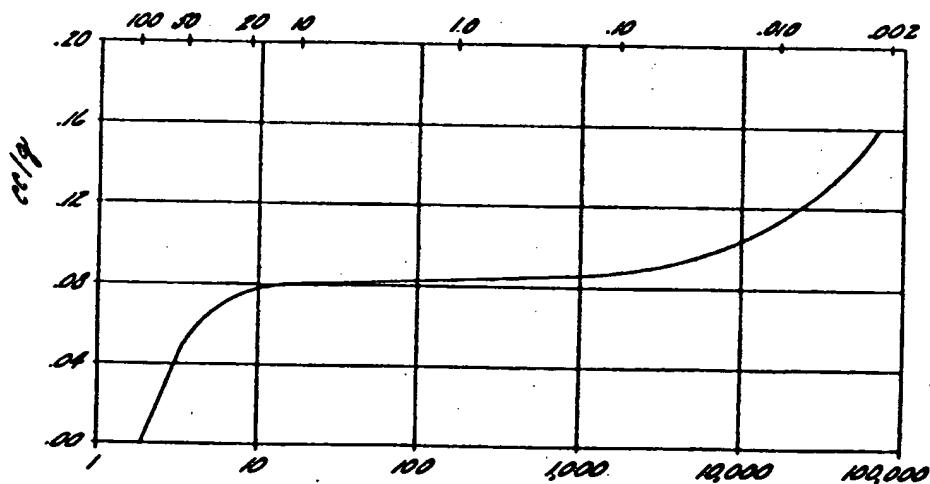


Fig. 37.

-1751



809810/0720

GERMANY

A3AM13475

-197-

2737745

FIG. 38.

-1751

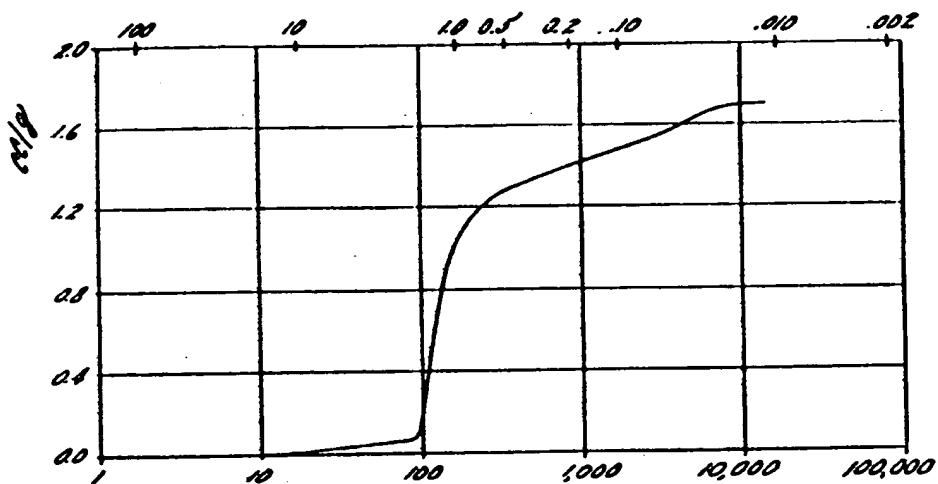
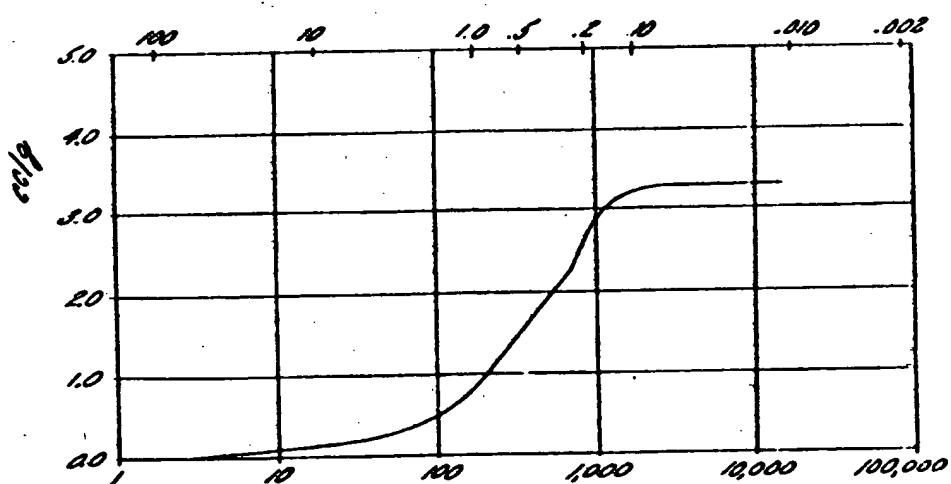


FIG. 39.

-1751



809810/0720

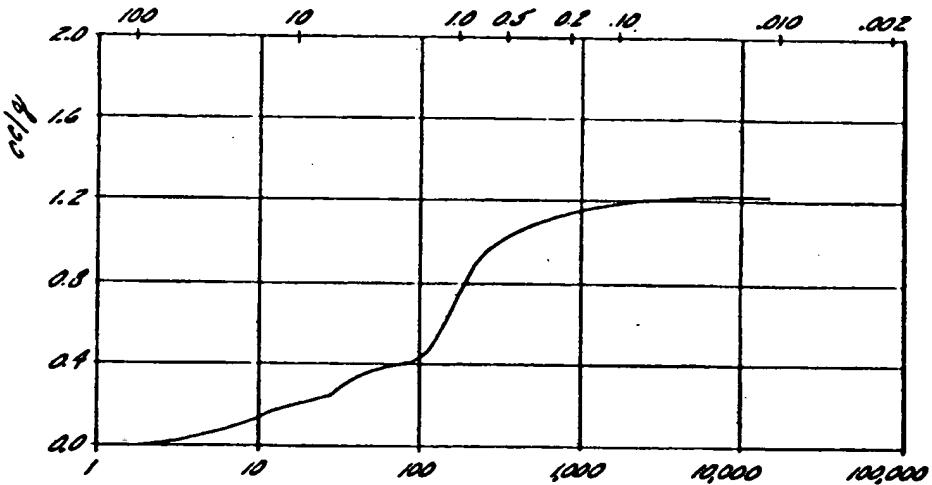
A3AM13475

-198.

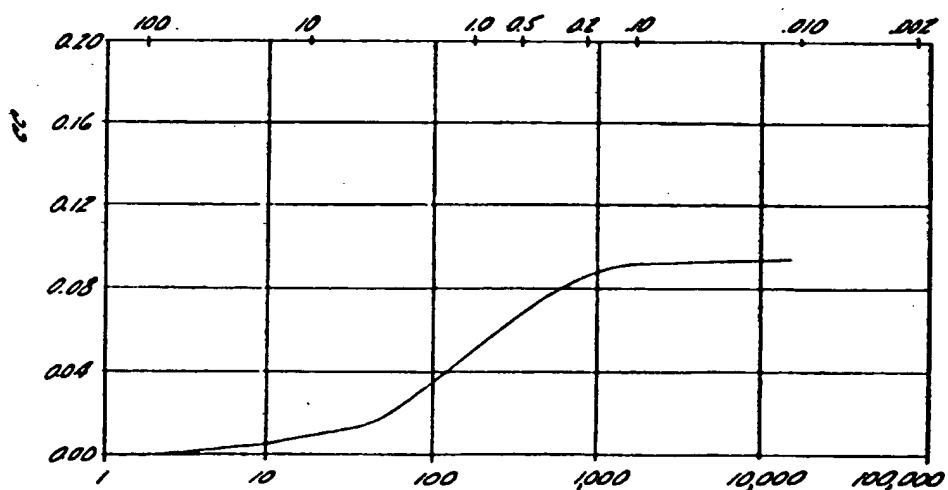
2737745

-fig. 40.

-1981



-fig. 41.



809810/0720

A3AH13475

• 199 •

2737745

Fig. 42.

• 199 •

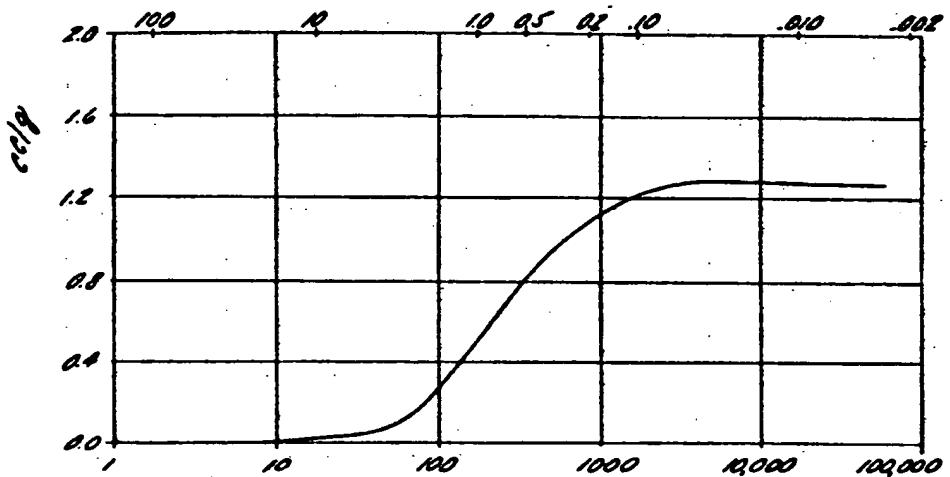
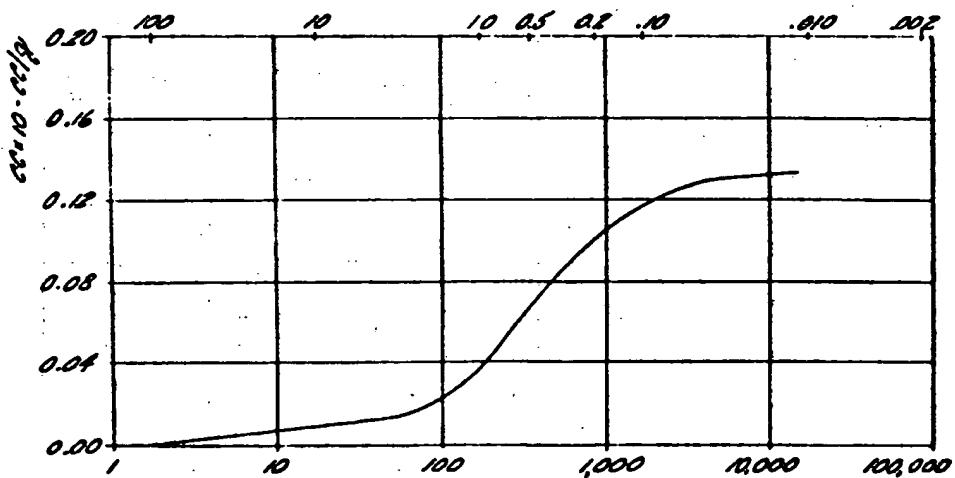


Fig. 43.



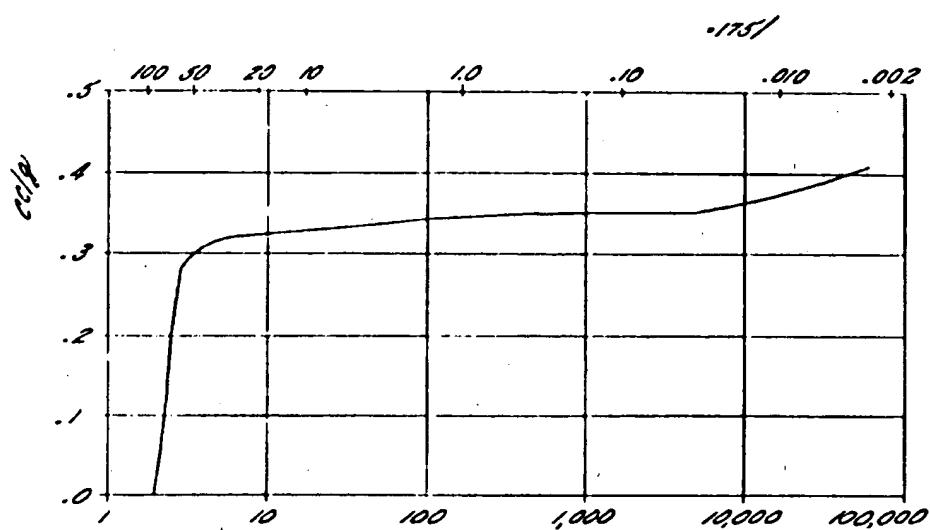
809810/0720

73, M1 3475

- 200 -

2737745

FIG. 44.



809810/0720

ABA-112475

- 804 -

2737745

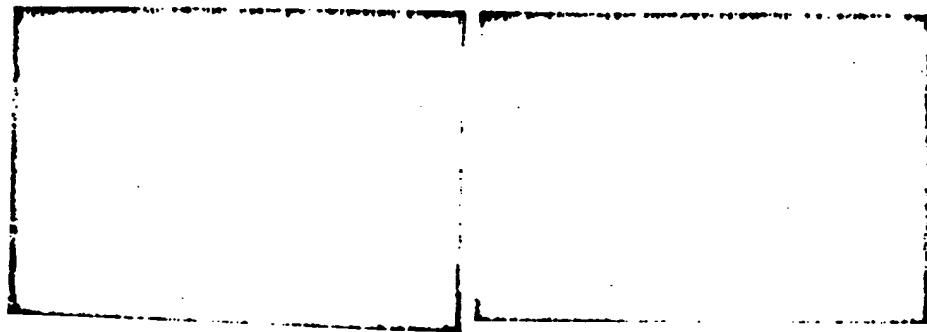


FIG. 45

FIG. 46

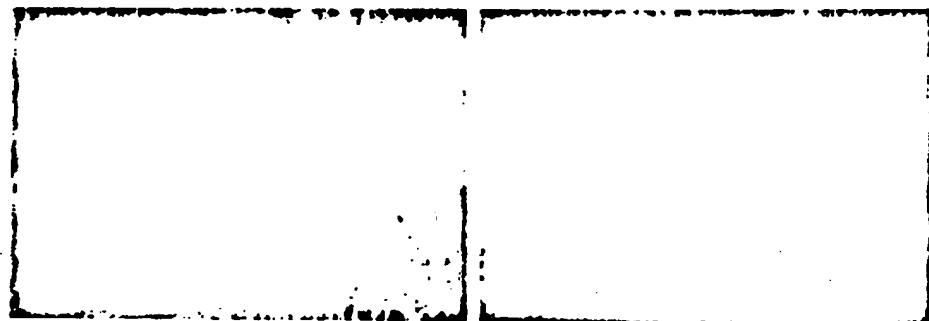


FIG. 47

FIG. 48

809810/0720

AMMANY

ABAM13475

- 802 -

2737745



FIG. 49

FIG. 50



FIG. 51

FIG. 52

809810/0720

A3/313475

-203.

2737745

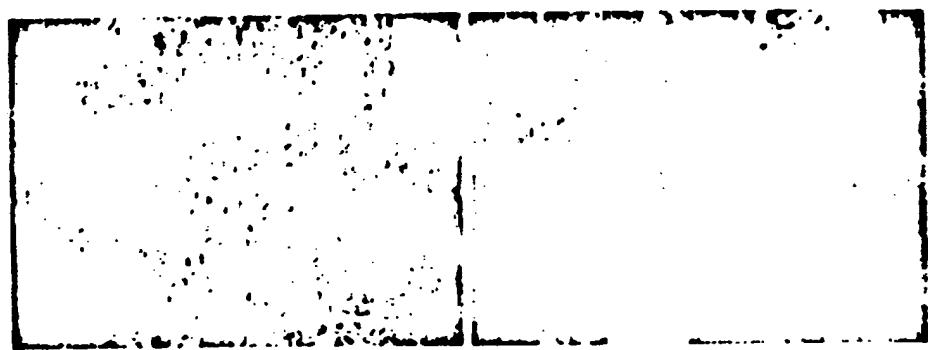


FIG. 53

FIG. 54

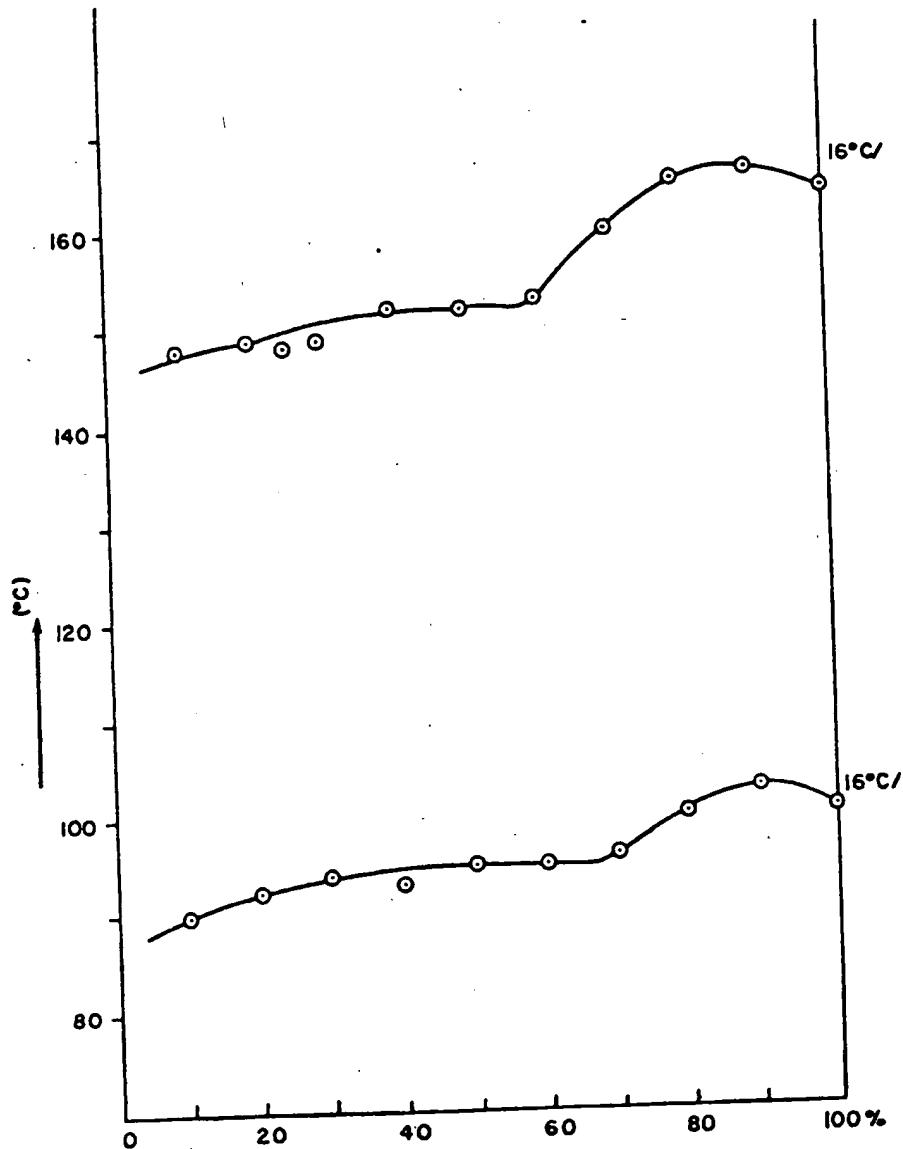
809810/0720

A3AM13475

- 204 -

2737745

FIG. 55

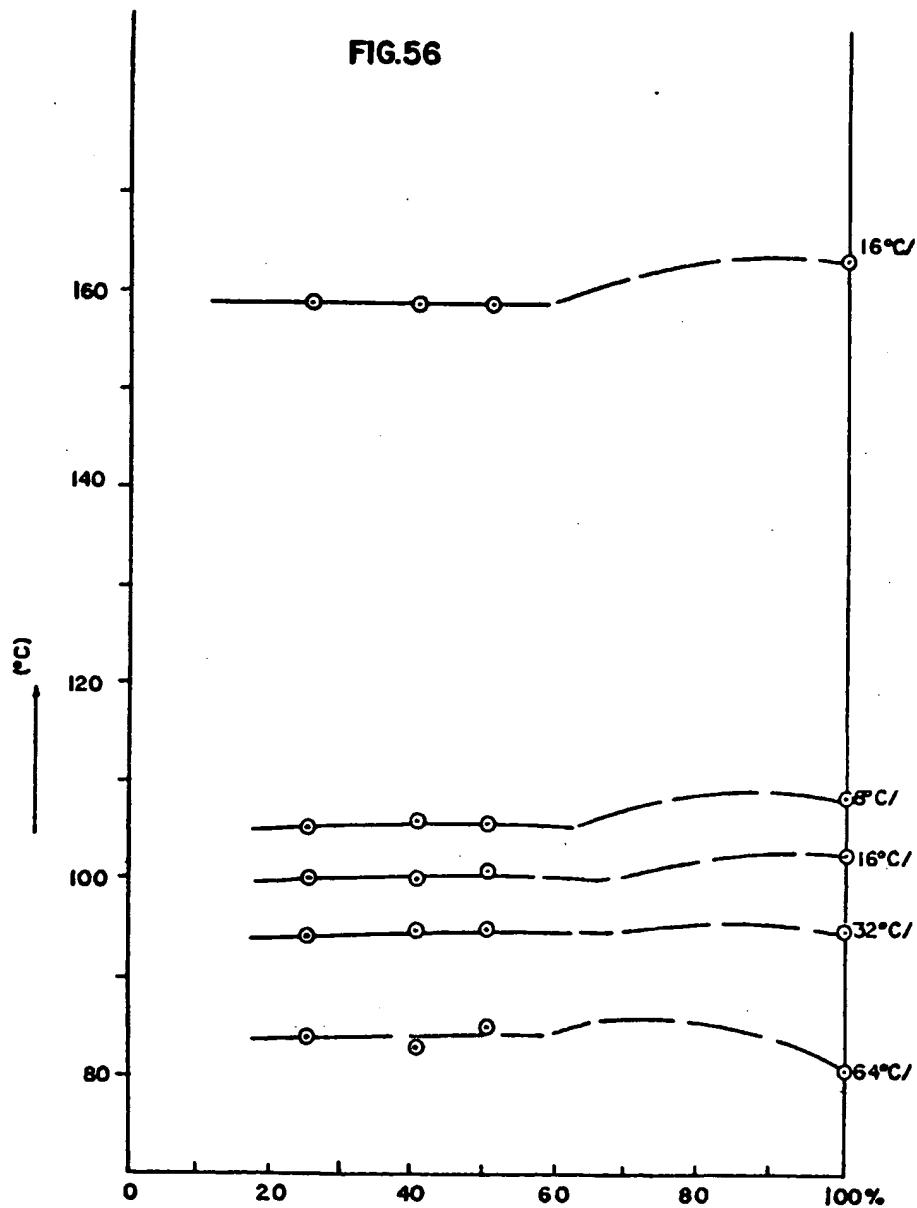


809810/0720

- 205 -

2737745

**FIG.56**



809810/0720

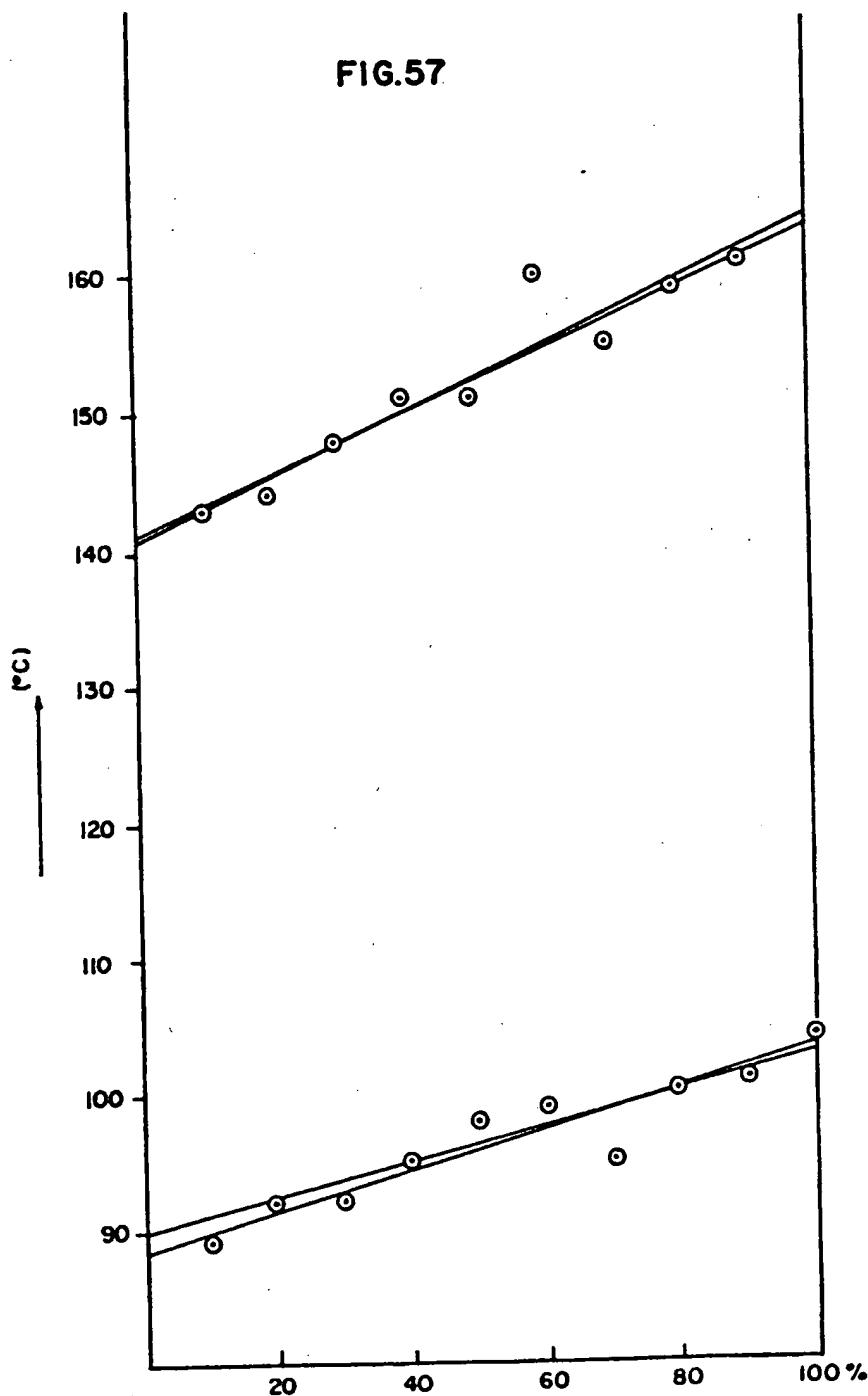
GERMANY

A3AM13475

- 206 -

2737745

FIG.57



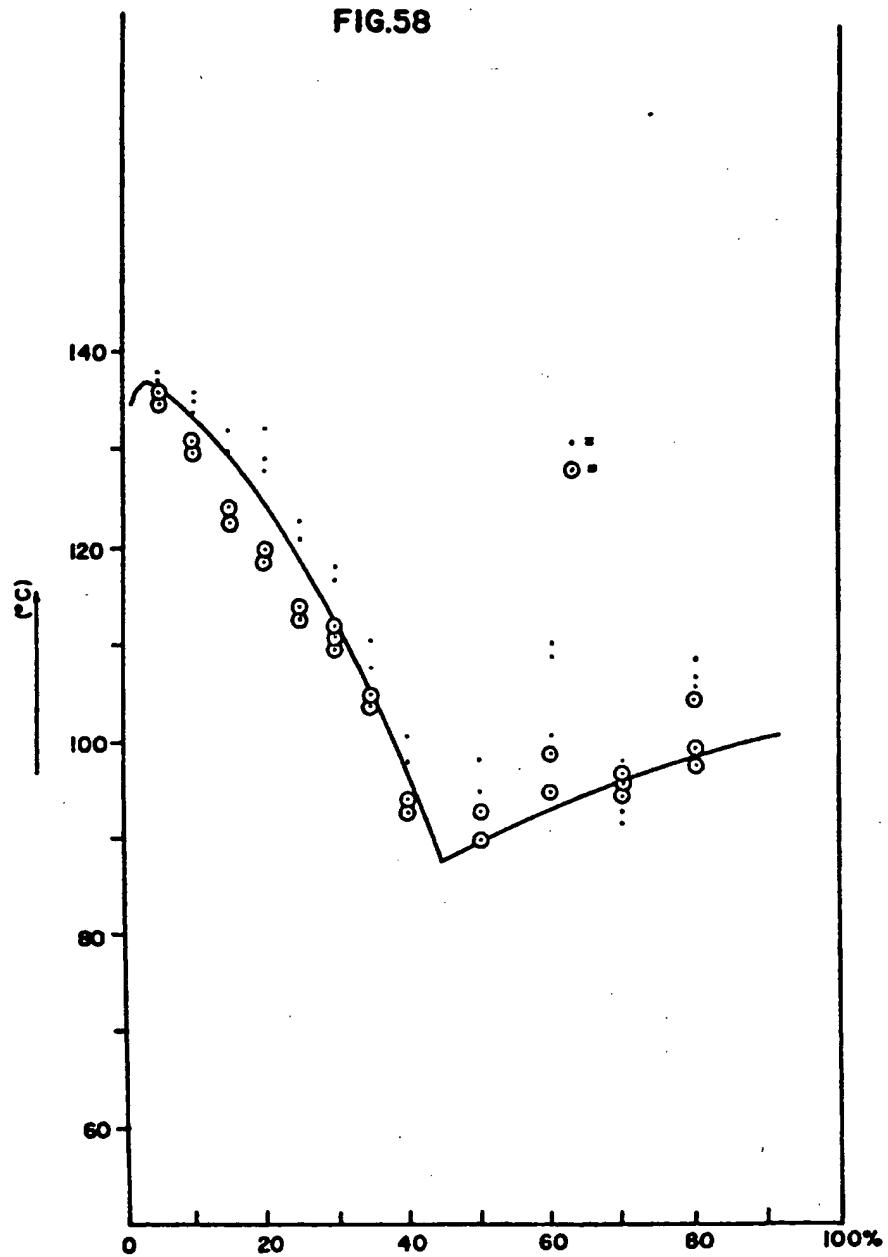
809810/0720

A3AM13475

-207-

2737745

FIG.58



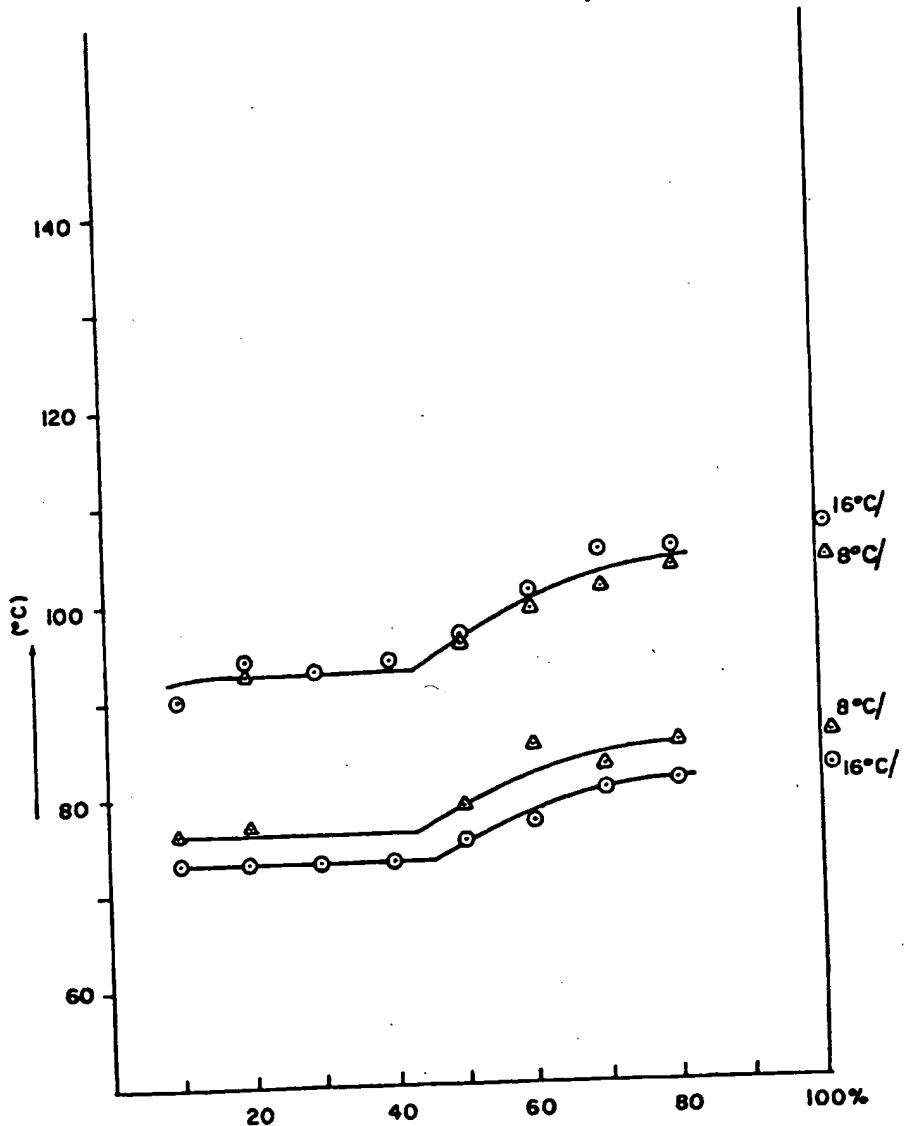
809810/0720

A37M13475

- 208 -

2737745

FIG. 59



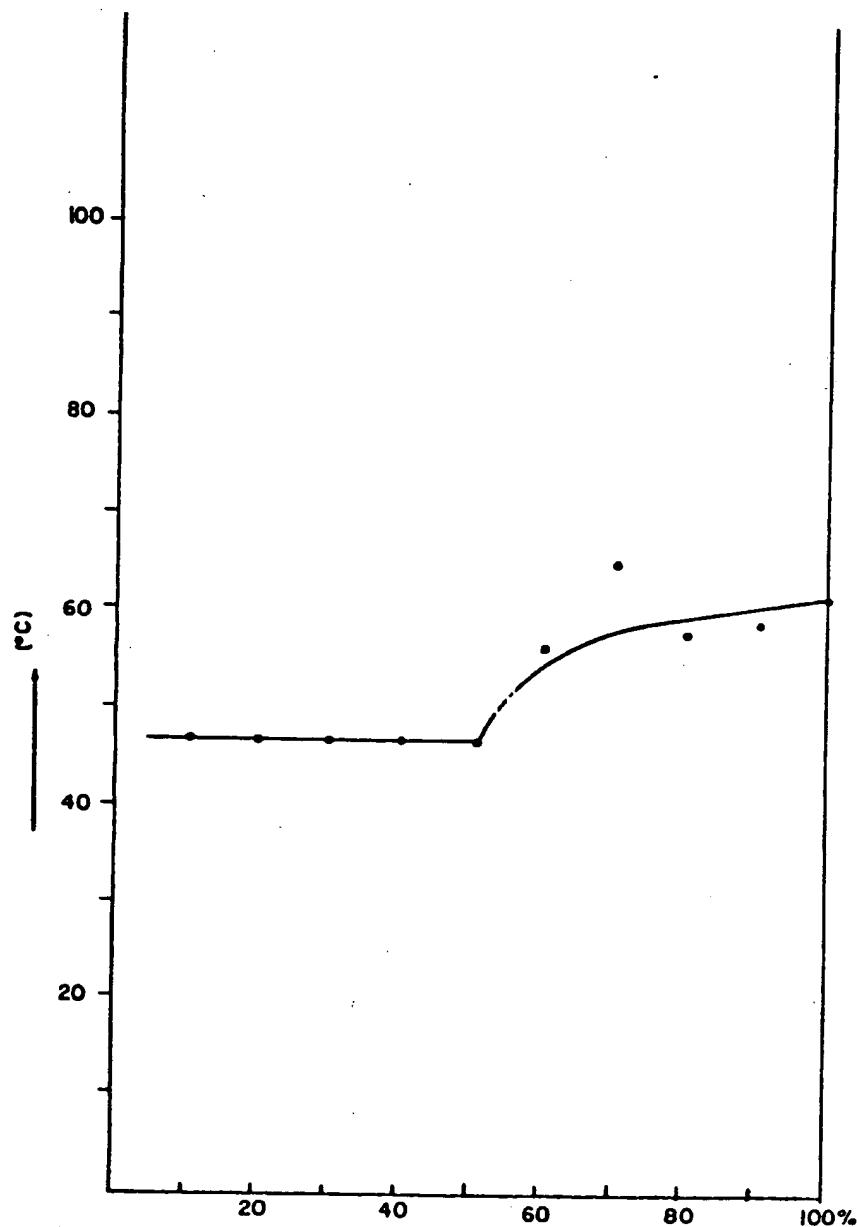
809810/0720

A3A413475

209.

2737745

FIG. 60



809810/0720

A37-M13475

210 -

2737745

FIG. 61

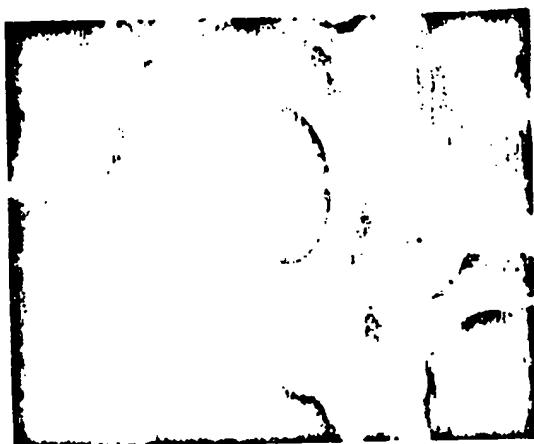


FIG. 63

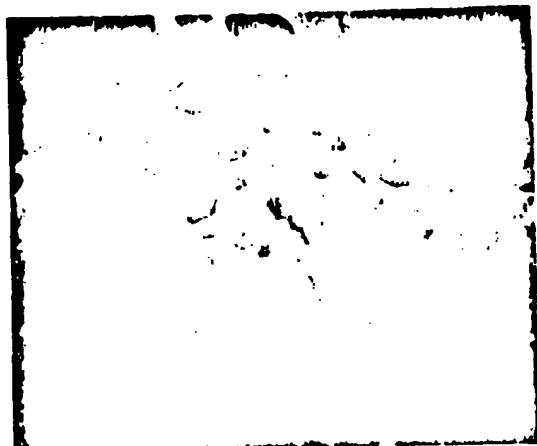


FIG. 64



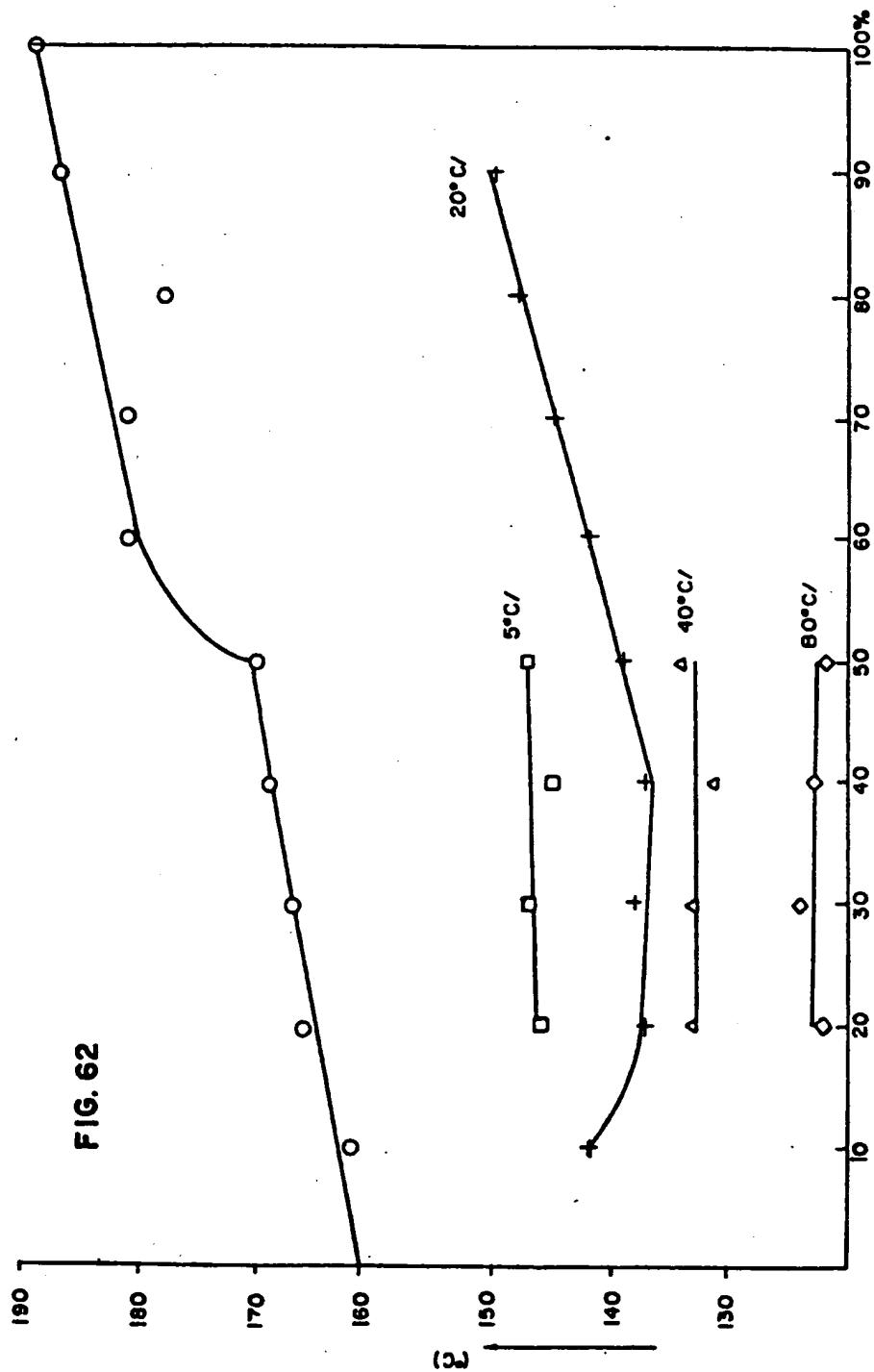
809810/0720

GERMANY

A3AM13475

- Q11 -

2737745



809810/0720

A3AM13475

Q12.

2737745

FIG. 65

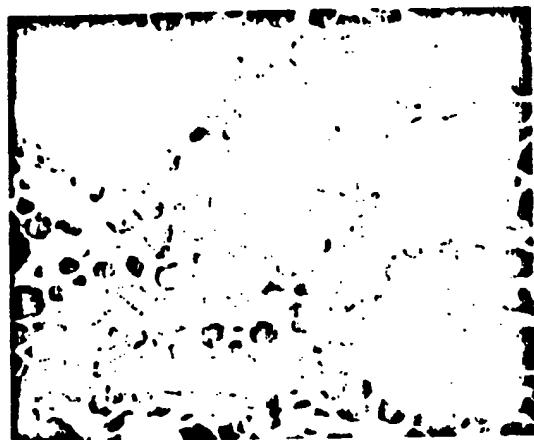


FIG. 66

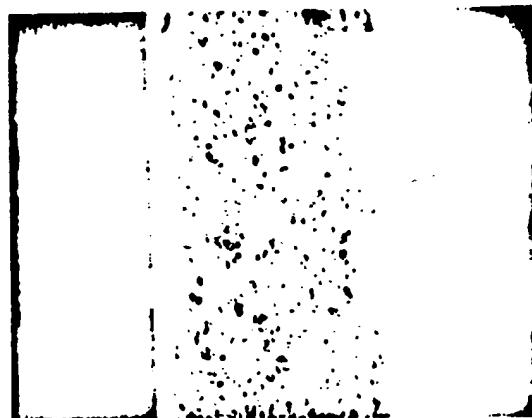
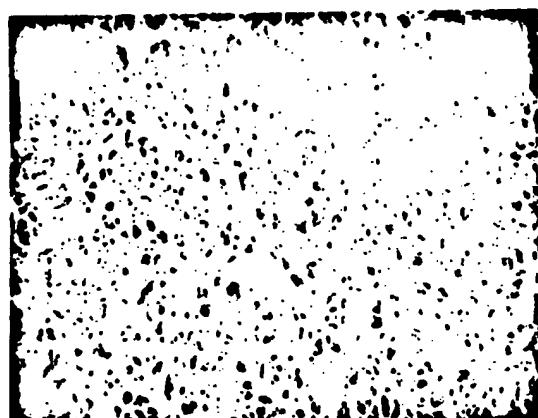


FIG. 67



809810/0720

13A-13475

- 213 -

2737745

FIG. 68

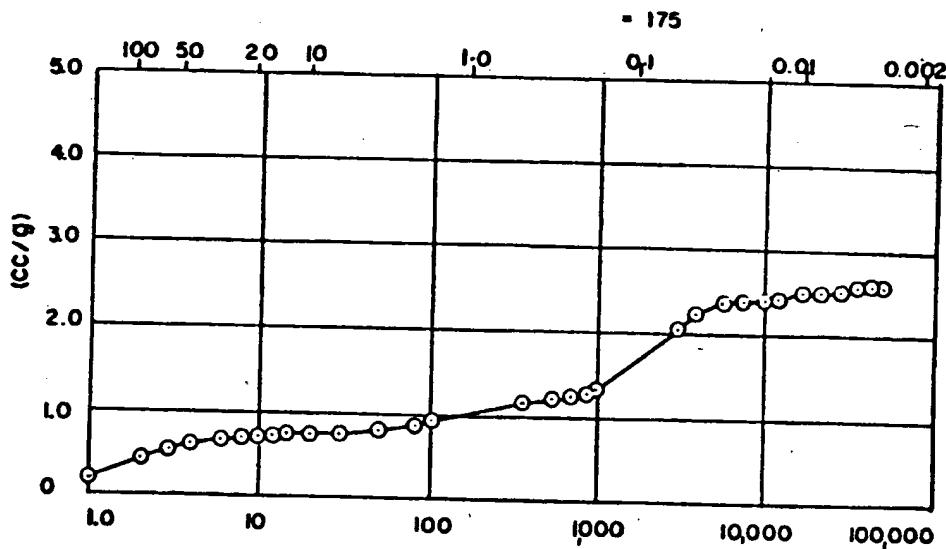
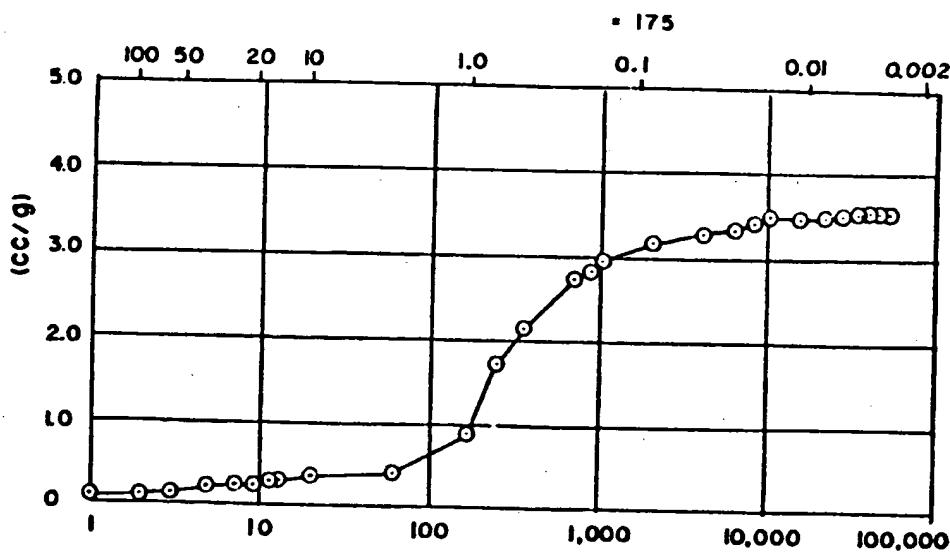


FIG. 69



809810/0720

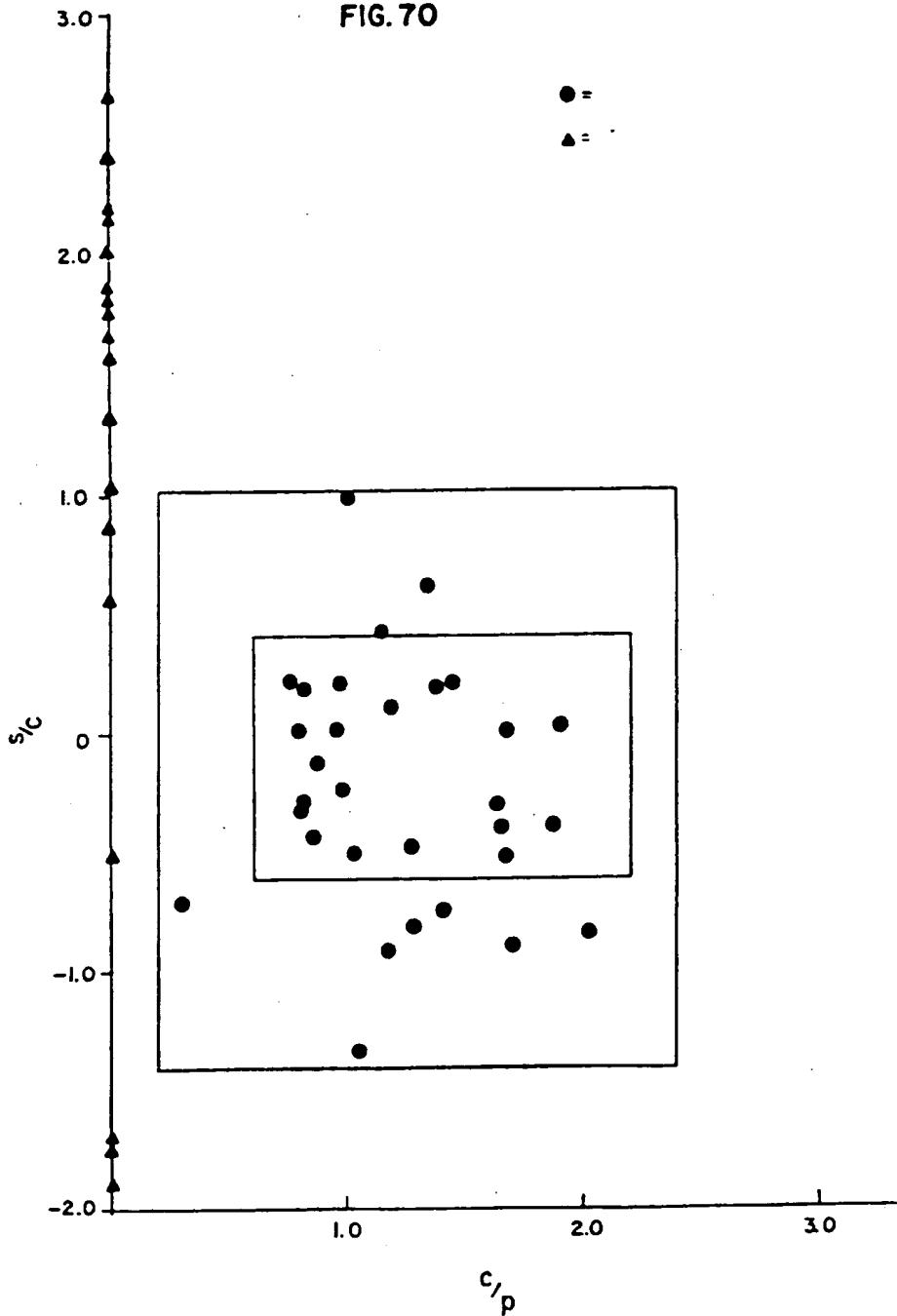
GENEVA

ABAM13475

- 214 -

2737745

FIG. 70



809810/0720

COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**